



**Catarina Rodrigues**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Preparação de novas membranas com MOF's e líquidos iónicos para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Professor Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro 2013**



**Catarina Rodrigues**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Preparação de novas membranas com MOF's e  
líquidos iónicos para aplicação em processos de  
captura de CO<sub>2</sub>**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e  
Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Professor Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo



# **Preparação de novas membranas com MOF's e líquidos iónicos para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>**

“Copyright”

Eu, Catarina Rita dos Santos Ribeiro Rodrigues, declaro que a Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# Agradecimentos

---

Agradeço a todas as pessoas que me acompanharam durante esta jornada e que contribuíram tanto para a minha formação académica como pessoal. Especial agradecimento para a minha família e amigos. Vocês são sem dúvida a força motriz da minha vida. Agradeço a Deus pelo privilégio único de vos ter!

Neste contexto, dedico um especial agradecimento à Doutora Luísa Neves por todo o apoio incondicional, pela partilha de conhecimentos e pela generosidade. Mais do que uma professora e orientadora, considero-a uma amiga muito querida e estimada.

Ao Doutor Vítor Alves, do Instituto Superior de Agronomia, pela louvável atitude de entrega e disponibilidade com que fui brindada na realização de testes e no à vontade empregue nos esclarecimentos de dúvidas, que na altura foram surgindo.

À Doutora Isabel Nogueira, do Instituto Superior Técnico, pela paciência e entusiasmo demonstrados na hora dos esclarecimentos prestados relativamente aos testes efectuados.

Aos meus fantásticos companheiros de laboratório Ana Rute Ferreira, Carla Martins, Rita Ferreira, Ana Carina Manjua e Hugo Andrade. Muito obrigado por tudo! Por todo o companheirismo e ajuda, pela paciência e forma alegre com que partilhámos estes meses. Vocês inspiram-me e são exemplares, tanto pela vossa postura enquanto investigadores como também pela vossa atitude enquanto seres humanos.

Por último, aos meus grande e eternos amigos de sempre e também à minha querida família do BEST Almada.





# Dedicatória

---

Dedico este trabalho a todos aqueles que não se contentam, que lutam por um Mundo melhor todos os dias, que não escolhem o facilitismo mas procuram serem agentes transformadores.

Muito especialmente, dedico esta tese à minha queridíssima avó Milú pois é a pessoa mais importante da minha vida. A mulher mais corajosa, lutadora e bonita que eu alguma vez conheci. Senão fosse pelo seu Amor, ensinamentos e força que me transmitiu jamais estaria aqui e seria a mulher que sou hoje. Obrigado, avó! Prometo ser sempre a tua menina doce e mulher forte que te enche de orgulho e prometo ser uma pessoa de bem por muito difícil que sejam as circunstâncias.



# Resumo

---

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objectivo a preparação de novas membranas para uma remoção eficiente de CO<sub>2</sub> de gases resultantes de processos de pós-combustão. As membranas preparadas neste trabalho designam-se por membranas de matriz mista com líquidos iónicos (MMM-LIs), em que combinam a facilidade de preparação e flexibilidade dos materiais poliméricos, com a elevada absorção e estabilidade térmica dos materiais de Rede Metal-Orgânico (metal organic framework - MOF), e com a elevada selectividade para o CO<sub>2</sub> dos líquidos iónicos.

Prepararam-se membranas utilizando o polímero Matrimid<sup>®</sup>5218, com diferentes concentrações de MOF (MIL-53, Cu-BTC, ZIF 8, MOF 199 e MOF 5) e diferentes percentagens de líquidos iónicos ([BMIM] [BF<sub>4</sub>] e [BMIM] [TF<sub>2</sub>N]) com o intuito de averiguar o seu potencial em processos de captura de CO<sub>2</sub>. As membranas foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas, nomeadamente, microscopia electrónica de varrimento (FEG-SEM) com o objectivo de avaliar a morfologia e a distribuição do MOF e do líquido iónico no polímero; avaliação da estabilidade térmica através de ensaios de termogravimetria; determinação das propriedades mecânicas através de ensaios de perfuração; avaliação da hidrofiliidade através da medição dos ângulos de contacto; determinação da temperatura de transição vítrea através de DSC (Calometria diferencial de varrimento); e por último, determinação da permeabilidade das membranas desenvolvidas para o N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30°C.

**Palavras-Chave:** Captura de CO<sub>2</sub>, Matrimid<sup>®</sup>5218, Metal Organic Frameworks, Líquidos iónicos, Permeação gasosa.



# Abstract

---

The work developed in this thesis aimed the preparation of new membranes for an efficient removal of CO<sub>2</sub> gas resulting from post-combustion processes. Membranes prepared in this work are called mixed matrix membranes with ionic liquids (MMM -LIs), which combine ease of preparation and flexibility of the polymeric materials with the absorption and high thermal stability of the Metal-Organic Frameworks (MOF's), and a high selectivity of the ionic liquids towards CO<sub>2</sub> .

Membranes were prepared using the polymer Matrimid ® 5218 with different concentrations (MOF MIL- 53, Cu- BTC ZIF 8 MOF 199 and MOF 5) and different percentages of ionic liquids ( [ BMIM ] [ BF<sub>4</sub> ] and [ BMIM ] [ TF<sub>2</sub>N ] ) in order to assess its potential for CO<sub>2</sub> capture processes . The membranes were characterized using different techniques, including scanning electron microscopy (FEG- SEM) in order to evaluate the morphology and distribution of MOF, ionic liquid and the polymer; evaluation of thermal stability by thermogravimetric tests, determination of the mechanical properties; evaluation of hydrophilicity by measuring the contact angle; determination of glass transition temperature by DSC (Differential Scanning Calorimetry), and finally the determination of the permeability of the membranes developed for the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at 30 ° C.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> Capture, Matrimid®5218, Metal Organic Frameworks, Ionic Liquids, Gas Permeation.



# Índice Geral

---

- 1. Introdução
- 2. Materiais e Métodos
  - 2.1. Materiais
  - 2.2. Métodos
    - 2.2.1. Preparação das membranas
    - 2.2.2. Caracterização das membranas
      - 2.2.2.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)
      - 2.2.2.2. Calometria Diferencial de Varrimento (DSC)
      - 2.2.2.3. Termogravimetria
      - 2.2.2.4. Medição do Ângulo de Contacto
      - 2.2.2.5. Propriedades Mecânicas
      - 2.2.2.6. Permeação gasosa
- 3. Resultados e Discussão
  - 3.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)
  - 3.2. Calometria Diferencial de Varrimento (DSC)
  - 3.3. Termogravimetria
  - 3.4. Ângulos de Contacto
  - 3.5. Propriedades Mecânicas
  - 3.6. Permeação Gasosa

4. Conclusão
5. Trabalho Futuro
6. Bibliografia
7. Anexos

Anexo I – SEM

Anexo II – Propriedades Mecânicas

Anexo III – Termogravimetria

Anexo III – Permeação gasosa

Anexo IV – Fotografias das membranas





# Índice de Figuras

---

**Figura 1.1.** Abordagens para a geração de energia com combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), que incluem a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS). <sup>[5]</sup>

**Figura 1.2.** Esquema das etapas do processo de absorção.

**Figura 1.3.** Esquema das etapas do processo de adsorção.

**Figura 1.4.** Representação esquemática do funcionamento de uma membrana. <sup>[10]</sup>

**Figura 1.5.** Representação esquemática dos métodos de preparação de Membranas de Matriz Mista. <sup>[14]</sup>

**Figura 1.6.** Limite de Robeson para a separação de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . <sup>[15]</sup>

**Figura 1.7.** Representação esquemática do compromisso entre selectividade e permeabilidade de Robeson. <sup>[17]</sup>

**Figura 1.8.** Preparação de membranas de Matriz Mista contendo MOF's. <sup>[18]</sup>

**Figura 1.9.** Separação versus Permeabilidade de uma MMM com o aumento da concentração de enchimento. <sup>[18]</sup>

**Figura 1.10.a)** Selectividade do  $\text{CO}_2$  para  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ , ZIF-8 e MIL-53 (0, 10, 20, 30 wt%) a  $35^\circ\text{C}$  e 10 bar. <sup>[7]</sup>

**Figura 1.10.b)** Permeabilidade do  $\text{CO}_2$  para  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ , ZIF-8 e MIL-53 (0, 10, 20, 30 wt%) a  $35^\circ\text{C}$  e 10 bar. <sup>[7]</sup>

**Figura 1.11.** Selectividades  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  em membranas com (LI/MOF-199) para  $W_{\text{LI/MOF-199}} = 0,4; 0,75$  e 1 respectivamente <sup>[16]</sup>

**Figura 2.1.** Instalação de SEM-FEG do Instituto Superior Técnico.

**Figura 2.2.** Montagem do sistema óptico para a medição do ângulo de contacto.

**Figura 2.3.** Equipamento de Perfuração do Instituto Superior de Agronomia.

**Figura 2.4.** Texturómetro equipado para ensaios de perfuração.

**Figura 2.5.** Definições iniciais do software referente aos ensaios de perfuração.

**Figura 2.6.** Esquema da instalação de permeação gasosa (1-Compartimento da alimentação; 2- Compartimento do permeado; 3-Purga; 4-Purga; 5-Banho de água; 6-Transdutores de pressão (IP); 7- Controlador de Temperatura (CT); 8-Gás de alimentação ( $N_2$  e  $CO_2$ )).

**Figura 3.3.** Percentagem de massa perdida da membrana em relação à massa inicial em função da temperatura.

**Figura 3.4.** Perda de água nas membranas.

**Figura 3.5.** Ângulos de contacto para diferentes % de MOF e LI incorporados na membrana de Matrimid®.

**Figura 3.6.a)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF.

**Figura 3.6.b)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF.

**Figura 3.6.c)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo Matrimid® + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

**Figura 3.6.d)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 10% MOF.

**Figura 7.1. a)** Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MIL-53

**Figura 7.1.b)** Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% Cu-BTC

**Figura 7.1.c)** Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% ZIF-8

**Figura 7.1.d)** Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-199.

**Figura 7.1.e)** Termograma da Membrana Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-5.

**Figura 7.1.f)** Termograma da Membrana Matrimid® + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

**Figura 7.1.g)** Termograma da Membrana Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

**Figura 7.1.h)** Termograma da Membrana Matrimid® + 15% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

**Figura 7.1 i)** Termograma da Membrana Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% ZIF-8.

**Figura 7.2.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MIL-53; b) Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% Cu-BTC; c) Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] +20% ZIF-8; d) Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] +20% MOF-199; e) Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] +20% MOF-5.

**Figura 7.3.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MIL-53; b) Matrimid + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% Cu-BTC; c) Matrimid + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] +10% ZIF-8; d) Matrimid + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] +10% MOF-199; e) Matrimid + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] +10% MOF-5.

**Figura 7.4.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]; b) Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]; c) Matrimid + 15% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

**Figura 7.5.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MIL-53; b) Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% Cu-BTC; c) Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] +20% ZIF-8; d) Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] +20% MOF-199; e) Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] +20% MOF-5.

**Figura 7.6.** Diferença de pressões entre os compartimentos de alimentação e permeado ao longo do tempo da membrana de Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% ZIF-8 ao CO<sub>2</sub>.

**Figura 7.7.** Permeabilidade da membrana de Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% ZIF-8 ao CO<sub>2</sub>.





# Índice de Tabelas

---

**Tabela 1.1.** Tabela Resumo dos Métodos de Captura, Vantagens/Desvantagens e Tecnologias utilizadas.

**Tabela 1.2.** Permeabilidade dos polímeros mais descritos pela literatura. <sup>[19]</sup>

**Tabela 1.3.** Permeabilidade (Barrers) para membranas de matriz mista com MOF-5/Matrimid® a 35 °C e 2 atm <sup>[22]</sup>

**Tabela 2.1.** Componentes utilizados para a preparação das MMMs.

**Tabela 2.1.1.** Fórmula química e estrutura molecular do polímero utilizado.

**Tabela 2.1.2.** Fórmula química e estrutura molecular dos MOF's testados.

**Tabela 2.1.3.** Fórmula química e estrutura molecular dos líquidos iônicos usados.

**Tabela 2.1.4.** Fórmula química e estrutura molecular do solvente usado.

**Tabela 3.1.** Imagem SEM da superfície e do corte da membrana de Matrimid® 5218.

**Tabela 3.2. a)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF, para ampliação de 3000x e 1000x, respectivamente.

**Tabela 3.2. b)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF, para ampliação de 3.000 e 1.000, respectivamente.

**Tabela 3.2. c)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>], para ampliação de 3.000 e 1.000, respectivamente.

**Tabela 3.2. d)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF, para ampliação de 3.000 e 1.000, respectivamente.

**Tabela 3.3** Temperatura de transição vítrea.

**Tabela 3.4.** Resultados das propriedades mecânicas.

**Tabela 3.5. a)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

**Tabela 3.5.b)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

**Tabela 3.5. c)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>] relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

**Tabela 3.5.d)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 10% MOF relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

**Tabela 7.1.** Valores teóricos para determinar a recta de Robeson. <sup>[15]</sup>





# Lista de Abreviaturas

---

<b>CCS</b>	Captura e Armazenamento de Carbono
<b>FEG</b>	Tungsten Field Emission
<b>IL</b>	Ionic Liquid
<b>MIL</b>	Material Institute Lavoiser
<b>MMM</b>	Membrana de Matriz Mista
<b>MOF's</b>	Metal Organic Frameworks
<b>PCC</b>	Captura Pós-Combustão
<b>SEM</b>	Espectroscopia Electrónica de Varrimento
<b>Td</b>	Temperatura de Decomposição
<b>Tg</b>	Temperatura de Transição Vítreia (°C)
<b>TGA</b>	Termogravimetria



# Lista de Variáveis

---

<b>F</b>	Força (N)
<b>I</b>	Espessura da Membrana (m)
<b><math>l_f</math></b>	Distância final (m)
<b><math>l_i</math></b>	Distância inicial (m)
<b>P</b>	Permeabilidade ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
<b><math>p_{\text{alimentação}}</math></b>	Pressão da alimentação (bar)
<b><math>p_{\text{permeado}}</math></b>	Pressão do permeado (bar)
<b>r</b>	Raio da sonda (m)
<b>S</b>	Área da secção recta ( $\text{m}^2$ )
<b>t</b>	Tempo (s)
<b><math>V_{\text{alimentação}}</math></b>	Volume da alimentação ( $\text{m}^3$ )
<b><math>V_{\text{permeado}}</math></b>	Volume do permeado ( $\text{m}^3$ )



# Letras Gregas

---

$\beta$	Parâmetro geométrico da célula ( $\text{m}^{-1}$ )
$\alpha$	Selectividade
$\epsilon$	Alongamento
$\sigma$	Tensão (Pa)



## 1. Introdução

A sociedade actual apresenta uma grande dependência de combustíveis fósseis. No entanto, a emissão de gases de estufa, proveniente maioritariamente da queima de combustíveis fósseis e de outras actividades humanas tem vindo a crescer notavelmente ao longo do último século. Uma vez que o consumo energético é essencial para o crescimento económico, as inevitáveis consequências da relação entre a dependência de combustíveis fósseis e o aumento de gases de estufa na atmosfera, tem atraído cada vez mais a atenção de governantes, cientistas e engenheiros. Um dos principais gases responsáveis pelo efeito de estufa é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Deste modo, a redução das emissões de dióxido de carbono tornou-se uma questão social para a protecção ambiental e para um desenvolvimento sustentável. Como passo chave para a resolução deste problema, é necessária a captura de CO<sub>2</sub> nas fontes de emissão. <sup>[1]</sup>

A suspeita correlação entre o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera e o efeito estufa deu início a um debate mundial que visa a redução das emissões de CO<sub>2</sub> e outros gases. As emissões de CO<sub>2</sub> aumentaram desde o início da revolução industrial. Por consequência, houve um aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera de cerca de 280 ppm, antes da industrialização, para 390 ppm. A emissão global de CO<sub>2</sub> em 2008 foi de cerca de 29.4 gigatoneladas (Gt), o que representa um aumento de cerca de 40% em relação a 1990 cuja emissão era de 20.9 Gt. Actualmente, o sector da energia é responsável por 41% de todas as emissões de CO<sub>2</sub>, seguido pelo sector dos transportes (23%), o sector industrial (20%), o sector de construção (10%) e outros. <sup>[2]</sup>

A elevada participação da emissão de CO<sub>2</sub> no sector energético está relacionada com a combustão de combustíveis fósseis para gerar electricidade ou calor. Em 2008 o carvão foi responsável por 43% das emissões globais de CO<sub>2</sub>, enquanto o petróleo e o gás foi de 37% e 20%, respectivamente. <sup>[3]</sup>

Devido ao custo relativamente baixo e grande oferta de carvão, a produção de energia a partir deste combustível irá aumentar ao longo dos próximos 20 anos. Comparado com o petróleo e o gás, o carvão é o combustível de menor custo para produção de energia eléctrica e é relativamente abundante em grandes países consumidores de



energia, como por exemplo a China. Por estas razões, é óbvio que o carvão vai continuar a ser usado para produzir uma grande percentagem de energia eléctrica do mundo. Um estudo recente do MIT concluiu que as emissões globais de CO<sub>2</sub> provenientes da combustão do carvão irão aumentar a partir de 9 Gton/ano em 2000 para 32 Gton/ano em 2050. [3] [4]

Esta situação aumenta a necessidade de procura de estratégias mais eficientes e de baixo custo para a redução drástica das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Num cenário positivo, a captura e armazenamento de carbono (Carbon Capture and Storage- CCS) na indústria e nos sectores de geração de energia (o que representa 14-19% das emissões), irá permitir aproximadamente um total de 50% de CO<sub>2</sub> a ser capturado. [3]

Deste modo, o uso de alternativas como as energias renováveis, a utilização de combustíveis não-fósseis e métodos de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) deverão ser implantados a uma escala mundial num futuro próximo. [4]

### Métodos de Captura

As tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) oferecem um meio para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, para além das estratégias actuais de melhoria da eficiência energética. A captura de CO<sub>2</sub> pode ser feita com tecnologias convencionais, tais como a absorção com aminas. Contudo, este processo consome muita energia, cerca de 30% da capacidade da planta da fábrica, e pode resultar num aumento inaceitável dos custos de produção de energia. [5]

O melhor local para se capturar CO<sub>2</sub> é directamente nas principais fontes de emissão. Os métodos de captura de CO<sub>2</sub> são determinados pela tecnologia utilizada para a produção de electricidade ou de calor. [5]

Para que o CO<sub>2</sub> seja armazenado de forma eficiente, primeiro precisa de ser separado dos outros gases de escape.

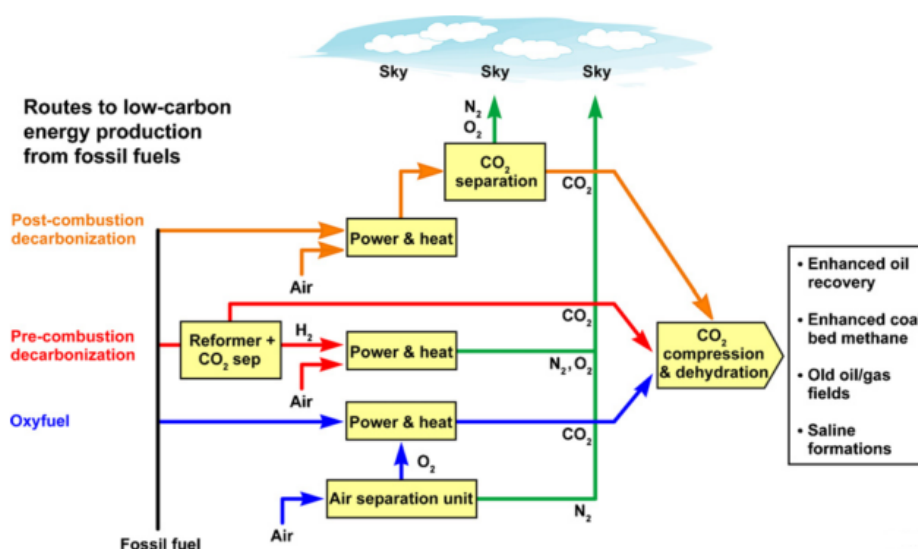
Existem três métodos de captura de CO<sub>2</sub>:

- Capturar o CO<sub>2</sub> após a combustão – **Pós – Combustão**;
- Capturar o CO<sub>2</sub> gaseificado a partir de gás de síntese de carvão (antes da queima de combustível) – **Pré – Combustão**;

- Queimar combustíveis fósseis em oxigénio em vez de no ar, resultando em CO<sub>2</sub> concentrado e produzindo apenas água – **Oxi-Combustão**. [5]

Estes métodos estão representados esquematicamente na **Figura 1.1**.

Neste esquema, o CO<sub>2</sub> é capturado das emissões das centrais produtoras de energia, e armazenado em geo-estruturas subterrâneas por longos períodos de tempo.



**Figura 1.1.** Abordagens para a geração de energia com combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), que incluem a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS). [5]

## Pós-combustão

Na captura de pós-combustão, o CO<sub>2</sub> a baixa pressão parcial é separado do gás de combustão (principalmente azoto), após o combustível ter sido completamente queimado para produzir energia. É amplamente utilizado em centrais de energia eléctrica. Consiste em separar o CO<sub>2</sub> depois da queima do combustível. O resultado da combustão é uma mistura de gases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, e uma série de compostos, tais como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, metais pesados, entre outros. [6]

Os principais combustíveis fósseis para centrais de energia são o gás natural e o carvão. Estes combustíveis são queimados na presença de ar. O calor resultante é usado para criar vapor para alimentar as turbinas, que ligam os geradores eléctricos. Alternativamente, pode queimar-se gás para alimentar as turbinas directamente.

Os actuais processos de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão são tipicamente a absorção química, utilizando soluções aquosas de aminas, como por exemplo a etanolamina (MEA). Esta tecnologia é aplicada comercialmente para produzir CO<sub>2</sub> de alta pureza a partir de caldeiras, fornos e turbinas a carvão e a gás. <sup>[6]</sup>

### **Pré-combustão**

A pré-combustão é mais utilizada em centrais de energia que utilizam a gaseificação integrada de ciclo combinado de tecnologia (Integrated gasification combined cycle - IGCC). Os sistemas de pré-combustão são bastante complexos e mais dispendiosos no que na pós-combustão. <sup>[5] [6]</sup>

A pré-combustão consiste em separar o CO<sub>2</sub> antes da queima do combustível. Processam-se num reactor com vapor e ar, ou então vapor e oxigénio, para produzir uma mistura que consiste principalmente em monóxido de carbono e hidrogénio (gás de síntese). Hidrogénio adicional, em conjunto com o CO<sub>2</sub> é produzido por reacção do monóxido de carbono com vapor num segundo reactor (reactor de deslocamento). Da mistura resulta o hidrogénio e o CO<sub>2</sub> cuja separação é feita posteriormente. O gás possui alta pressão e alta concentração de CO<sub>2</sub>. <sup>[5]</sup>

### **Oxi-combustão**

A oxi-combustão (oxy-fuel) utiliza oxigénio em vez de ar para fazer a queima de combustível e assim capturar o gás. Neste processo, primeiro o oxigénio é separado do ar numa planta de separação de ar. A queima do combustível vai ocorrer na presença de O<sub>2</sub> fazendo com que o gás resultante tenha alta concentração de CO<sub>2</sub> sem a presença de N<sub>2</sub>. Além disso, são removidas partículas de outros materiais e compostos de enxofre. O oxigénio necessário para esta técnica aumenta os custos de operação, mas novas técnicas estão a ser desenvolvidas para reduzir estes custos. A oxi-combustão pode evitar cerca de 90% das emissões de uma central eléctrica de entrar na atmosfera. <sup>[4]</sup>

Na **Tabela 1.1**, estão resumidas as vantagens e desvantagens de cada método de captura e as principais tecnologias utilizadas.

**Tabela 1.1.** Tabela Resumo dos Métodos de Captura, Vantagens/Desvantagens e Tecnologias utilizadas.

Método de Captura	Vantagens	Desvantagens	Tecnologia utilizada
<b>Pré - Combustão</b>	O CO <sub>2</sub> resultante da separação vai estar com alta pressão, o que reduz custos relacionados à compressão.	Apenas pode ser aplicada em novas centrais de energia que utilizam o sistema de gaseificação que por sua vez ainda é muito dispendioso.	- Absorção química e/ou física.  - Membranas poliméricas.
<b>Pós - Combustão</b>	Esta tecnologia pode ser aplicada na maioria das centrais termoeletricas tradicionais.	Os gases de escape provenientes dessas plantas de energia têm baixa concentração de CO <sub>2</sub> , logo baixa pressão, necessitando de ser comprimido para ser transportado e armazenado.	Absorção - solventes químicos à base de aminas.
<b>Oxi - Combustão</b>	O gás resultante terá alta concentração de CO <sub>2</sub> .	Dado que o processo necessita de grande quantidade de O <sub>2</sub> , pode torná-lo inviável. O que se economiza de energia e de custos no processo de captura, em parte ou mesmo totalmente, pode ser despendido na unidade de separação de ar.	A concentração de CO <sub>2</sub> neste gás é aproximadamente <b>90%</b> (v/v) processos de menor custo para separação, como a absorção física.  A destilação criogénica pode ser utilizada também para separar o oxigénio do ar.

## Tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>

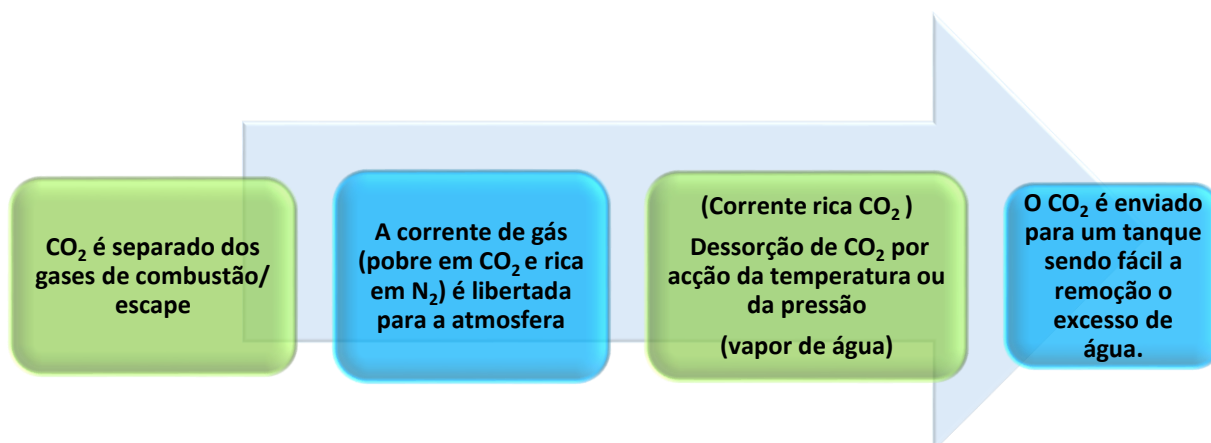
### Absorção

O processo convencional para a captura de CO<sub>2</sub> é a absorção com solventes orgânicos. No entanto, este processo apresenta sérias desvantagens, nomeadamente, um alto consumo de energia (regeneração do solvente), elevado custo associado, impacto ambiental devido ao uso de solventes orgânicos e a possibilidade de ocorrência de corrosão nas torres de absorção. A absorção convencional, utilizando solventes à base de aminas tem sido utilizada em escala industrial há décadas, mas o desafio é recuperar o CO<sub>2</sub> com gastos mínimos de energia e a um custo reduzido.

Estima-se que este processo consuma cerca de 30% da capacidade da usina, como já foi mencionado anteriormente, com correspondentes aumentos de potência entre 50-90%. [2]

Como mencionado anteriormente, a técnica mais usada actualmente emprega um grupo de compostos chamados aminas. Algumas das aminas mais usadas na captura de CO<sub>2</sub> são: a monoetanolamina (MEA), a metildietanolamina (MDEA), a 2-Amino-2-metilpropanol (AMP), a piperazina (PIPA), a diglicolamina (DGA), a dietanolamina (DEA) e a di-isopropanolamina (DIPA). [2] [4]

A absorção de CO<sub>2</sub> com aminas é um exemplo de absorção química. Absorvem o CO<sub>2</sub> através da formação de ligações químicas, particularmente quando estão sob alta pressão e baixas temperaturas. As etapas deste processo estão representadas esquematicamente na **Figura 1.2**. [4]



**Figura 1.2.** Esquema das etapas do processo de absorção.

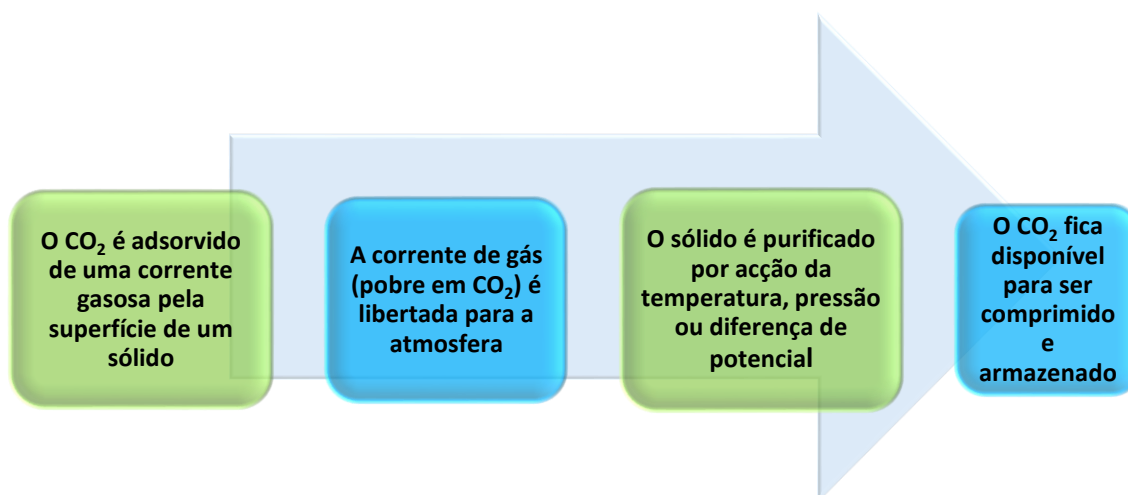
### Adsorção

A importância dos processos de adsorção tem aumentado nas últimas décadas com aplicações nas mais diversas áreas relacionadas ao meio ambiente, energia e biotecnologia. Podem ser utilizados para a separação de componentes de uma mistura. É bastante eficiente na separação de dióxido de carbono, principalmente após desenvolvimento de adsorventes, principalmente os zeólitos. [7]

Na adsorção com pressão (Pressure Swing Adsorption - PSA), a mistura de gás percorre um leito empacotado de adsorvente a uma pressão elevada até que a concentração do gás desejado se aproxima do equilíbrio. O CO<sub>2</sub> adsorvido é, posteriormente obtido pela diminuição da pressão. Por outro lado, o adsorvente é regenerado pelo aumento da temperatura. Este método de captura é comercialmente utilizado na remoção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a partir do gás natural. [7]

Este processo ainda não é considerado atractivo para separação do CO<sub>2</sub> de gases de combustão, devido à baixa selectividade e baixa capacidade do adsorvente do CO<sub>2</sub>. A habilidade de materiais como os zeólitos em adsorver CO<sub>2</sub>, selectivamente, de correntes gasosas tem sido estudada na literatura, como uma das alternativas mais limpas e económicas de recuperação deste gás. [7]

Um conceito relativamente novo é a utilização de compostos sólidos de alta temperatura, que reagem com o CO<sub>2</sub> para formar um carbonato (Basu et al., 2010a). As etapas do processo de adsorção estão representadas esquematicamente na **Figura 1.3**.



**Figura 1.3.** Esquema das etapas do processo de adsorção.

## **Separação Criogénica**

A separação criogénica é elaborada a partir de um processo de destilação, onde o CO<sub>2</sub> pode ser separado a partir de outros gases através de arrefecimento e de condensação. Esta técnica é amplamente conhecida e utilizada para correntes, cuja concentração de gases de estufa é elevada. A destilação criogénica pode ser utilizada em processos de pré-combustão e de oxi-combustão. Duas das principais desvantagens deste processo são a quantidade de energia necessária a fornecer, para refrigerar o sistema, devido à compressão e descompressão do gás/líquido criogénico, e a necessidade da remoção de toda a água antes do arrefecimento da corrente gasosa, de modo a evitar entupimentos. A grande vantagem é a produção directa de CO<sub>2</sub> líquido, o que facilita o seu transporte. [8]

## **Separação Gasosa com Membranas**

Existe a necessidade de encontrar processos de separação mais eficientes tanto do ponto de vista energético e económico mas fundamentalmente ambiental.

Processos de separação por membranas têm apresentado um grande progresso movido por necessidades tecnológicas, económicas e ambientais. Foi rapidamente adoptado industrialmente, porque oferece vantagens sobre os processos de separação convencionais, tais como reduzido impacto ambiental e menor necessidade de capital e custos operacionais. Trata-se de uma tecnologia limpa, com custos de manutenção reduzidos e fácil incorporação nas indústrias e não é necessário utilizar solventes orgânicos. [2]

O conceito de separação de gases com membranas foi inicialmente proposto por Graham em 1866. O primeiro processo de separação de gases com membranas foi a recuperação de hidrogénio, comercializado em 1977. Este sucesso inspirou mais consciência nesta área, e levou a que processos de separação de diferentes gases com membranas se tornassem comercialmente competitivos quando comparados com as tecnologias convencionais já existentes. [9]

O processo de captura de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas usando membranas é um processo inovador nesta área de captura de correntes gasosas e permite que um componente, passe através da membrana de uma forma mais eficaz que os demais

(Figura 1.4). O processo com membranas pode combinar um conjunto de características distintas de modo a alcançar uma elevada pureza na captura do CO<sub>2</sub>.<sup>[7]</sup>

Existem vários tipos de membranas para este tipo de processo: membranas poliméricas, membranas inorgânicas, membranas líquidas suportadas e membranas de matriz mista.<sup>[7]</sup>

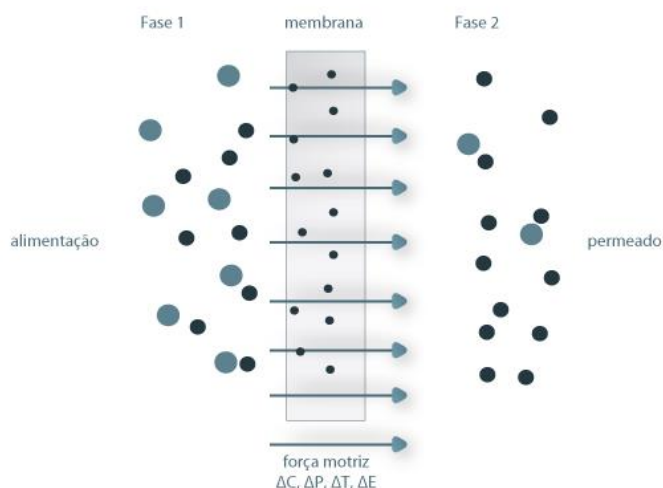


Figura 1.4. Representação esquemática do funcionamento de uma membrana.<sup>[10]</sup>

No processo de separação com membranas para separação de gases, uma mistura de gases na alimentação é impulsionada por uma diferença de pressão através da membrana. A mistura é separada em uma ou mais gases, formando assim, um determinado gás enriquecido – o permeado. Industrialmente, para a separação de gases, são geralmente utilizadas membranas sob forma de módulos planos, em espiral ou de fibras ocas. Os últimos são tipicamente utilizados em aplicações industriais devido à sua elevada área superficial por unidade de volume.<sup>[3] [9]</sup>

O desempenho da membrana depende, principalmente, da permeabilidade, um gás específico através da membrana; e da selectividade, ou seja, a preferência da membrana para passar um determinado gás e não outro. Para além destes factores, devem ser feitas de materiais resistentes térmica e quimicamente, apresentarem resistência à plastificação e envelhecimento.<sup>[3]</sup>



No entanto, há um número de problemas associados com a captura do dióxido de carbono a partir de gases de combustão que limitam a utilização de membranas. A concentração de dióxido de carbono nos gases de combustão é baixa, o que significa que grandes quantidades de gás terão de ser processados. As elevadas temperaturas de gases de combustão poderiam destruir rapidamente uma membrana, de modo que os gases têm de ser arrefecidos até aos 100°C. Do mesmo modo, as membranas terão de ser quimicamente resistentes aos produtos químicos contidos em gases de combustão, ou estes produtos químicos terão de ser removidos antes do passo de separação por membranas. <sup>[11]</sup>

### **Membranas Poliméricas**

As membranas poliméricas são o tipo de membrana mais utilizada para a captura de CO<sub>2</sub>, onde o processo é baseado na solubilidade dos gases específicos dentro da membrana, como também na difusão através da matriz de membrana densa. Este tipo de membranas apresenta uma elevada resistência mecânica. No entanto, as membranas poliméricas apresentam um défice na estabilidade térmica (principal característica das membranas inorgânicas), e também limitações relativamente ao compromisso entre permeabilidade-selectividade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (materiais de membranas mais permeáveis são geralmente menos selectivas e vice-versa). No processo de captura do CO<sub>2</sub>, idealmente, as membranas têm de garantir uma boa estabilidade mecânica e térmica, assim como apresentarem uma elevada selectividade ao CO<sub>2</sub> quando comparado com outros gases, e uma elevada permeabilidade ao CO<sub>2</sub>. <sup>[2] [12]</sup>

### **Membranas Inorgânicas**

As membranas inorgânicas são geralmente formadas a partir de metais, cerâmica, ou de carbono pirolisado. Estas membranas são cada vez mais exploradas para separar misturas de gases, devido à sua elevada estabilidade térmica e química e selectividade mais elevada, em comparação com membranas poliméricas. Os peneiros moleculares inorgânicos, como os zeólitos e peneiros moleculares de carbono são materiais excelentes com selectividade significativamente maior do que os materiais poliméricos. O tamanho exacto e forma resultante da distribuição de poros estreita garantem uma selectividade superior. <sup>[9]</sup>

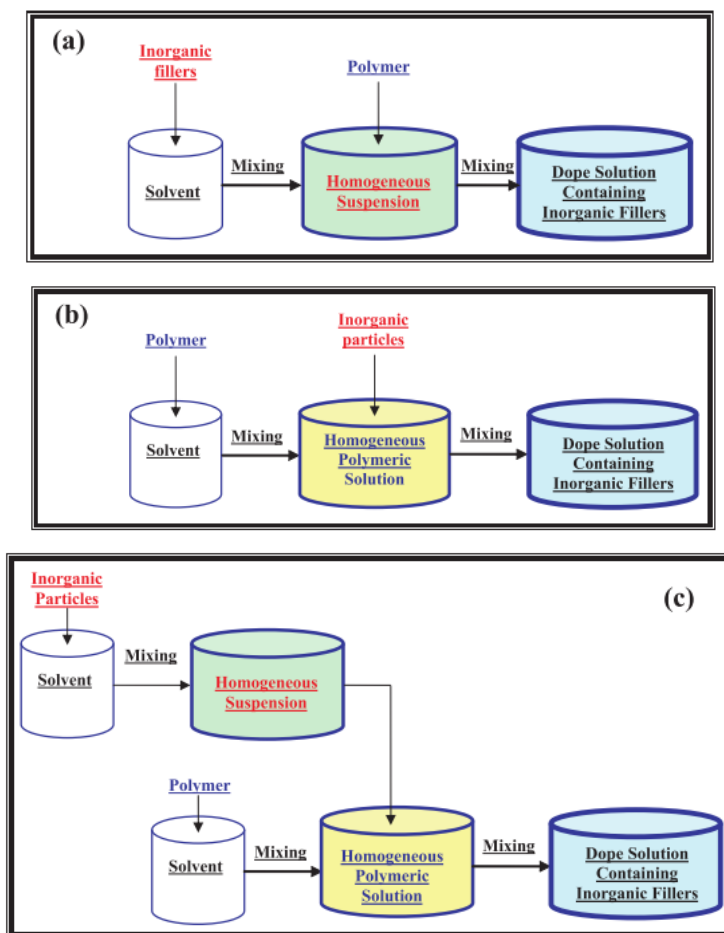
## Membranas de Matriz Mista

Como mencionado anteriormente, no processo de captura do CO<sub>2</sub>, idealmente, as membranas têm de garantir uma boa estabilidade mecânica e térmica, assim como apresentarem uma elevada selectividade ao CO<sub>2</sub> quando comparado com outros gases, e uma elevada permeabilidade ao CO<sub>2</sub>.<sup>[13]</sup>

Por isso, é desejável desenvolver uma membrana, que permita um aumento do compromisso entre permeabilidade e selectividade do CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e que conjugue características de membranas poliméricas e membranas inorgânicas, ou seja, que combinam a elevada permeabilidade e selectividade ao CO<sub>2</sub> das partículas inorgânicas, com a flexibilidade e facilidade de fabrico das membranas poliméricas. Como tal surgiram as membranas de matriz mista (MMM's). Este tipo de membranas tem como principal aplicação a separação de componentes gasosos com base nos seus tamanhos moleculares, assim como a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. As MMM's são compostas por um polímero orgânico de fase contínua e peneiros moleculares, que se encontram dispersos no polímero, com diferentes tamanhos de poros.<sup>[7][13]</sup>

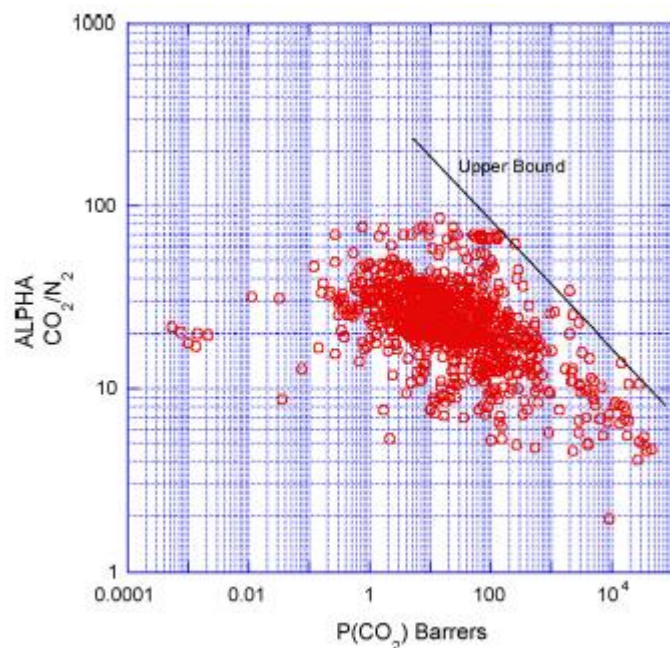
A **Figura 1.5** mostra esquematicamente a preparação de membranas de matriz mista. O processo de fabricação destas membranas é muito semelhante ao das membranas poliméricas. O primeiro passo consiste em preparar uma solução homogénea de polímero e de partículas. Para esta finalidade, podem ser utilizados os seguintes métodos:

1. As partículas são dispersas no solvente e a solução é agitada durante um período pré-determinado de tempo e, em seguida, o polímero é adicionado (**Figura 1.5a**);
2. O polímero é dissolvido no solvente e agitado, uma massa pré-determinada de partículas inorgânicas é então adicionado à solução de polímero (**Figura 1.5b**);
3. As partículas são dispersas no solvente e a solução é agitada durante um período pré-determinado de tempo e o polímero é dissolvido num solvente separado. A suspensão de partículas é então adicionada à solução polimérica (**Figura 1.5c**).<sup>[14]</sup>



**Figura 1.5.** Representação esquemática dos métodos de preparação de Membranas de Matriz Mista. <sup>[14]</sup>

As MMMs têm o potencial para alcançar uma maior selectividade, permeabilidade, ou ambos em relação às membranas poliméricas existentes, resultantes da adição das partículas inorgânicas com as suas características de separação superiores inerentes. Ao mesmo tempo, a fragilidade inerente às membranas inorgânicas pode ser evitada pela utilização de um polímero flexível. Como mencionado anteriormente, as membranas devem apresentar um compromisso entre a selectividade e permeabilidade. Robeson sugeriu que este compromisso pode ser representado como um limite superior vinculado ao desempenho da membrana como pode ser ilustrado pela **Figura 1.6**. <sup>[15]</sup>



**Figura 1.6.** Limite de Robeson para a separação de de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. <sup>[15]</sup>

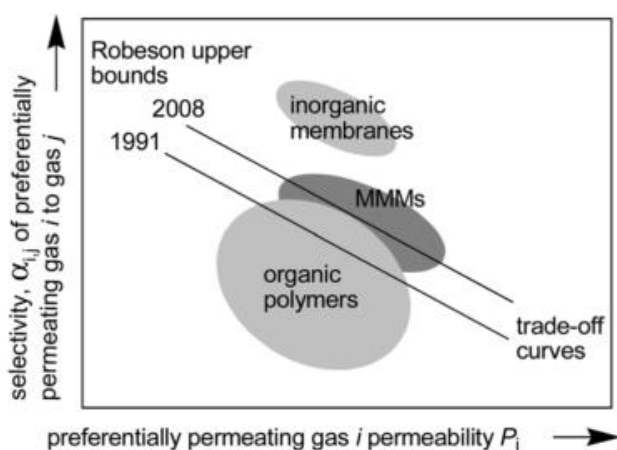
Durante as últimas décadas, várias soluções têm sido propostos para aumentar o desempenho de membranas poliméricas. Vários polímeros têm sido modificados com diferentes concentrações de partículas inorgânicas, tais como zeólitos, sílicas mesoporosas, carvões activados, nanotubos de carbono para produzir membranas de matriz mista (MMMs). Tanto o polímero como o enchimento afectam a morfologia da membrana e, por conseguinte, o desempenho da separação. Em relação ao material de enchimento, a sua estrutura química, a superfície e a distribuição de tamanho de partículas e são as variáveis mais importantes. A incompatibilidade de enchimento com o polímero e a porosidade são os principais factores para que, MMMs com zeólitos, sílicas ou carvões activados não tenham sido, até ao momento, implementadas industrialmente. Devido a estas limitações, no geral, apenas baixas concentrações de partículas de enchimento podem ser realizadas sem comprometer o desempenho de separação. Relativamente ao polímero, principalmente polímeros vítreos de baixo fluxo funcionam quando incorporados em MMMs aumentando o desempenho de separação, enquanto que MMMs de polímeros elastoméricos altamente permeáveis, mas pouco selectivos quase sempre são pouco funcionais e não conseguem atingir a mesma performance. <sup>[9] [17] [18]</sup>

## MOF's (Material Organic Framework)

Os MOF's são uma nova classe de materiais híbridos, cristalinos e porosos, tipicamente com estabilidade térmica a elevadas temperaturas. São constituídos por metais inorgânicos com ligações orgânicas. Uma das características mais interessantes destes compostos é o seu tamanho de poros bem definido, sendo que em alguns casos, os poros são grandes o suficiente para acomodar diferentes tipos de gases, o que indica uma elevada capacidade de adsorção selectiva dos gases. A ligação entre o metal e o ligando orgânico é efectuada por uma ligação de coordenação, que a nível cinético, é uma ligação fraca, quando comparada com ligações covalentes ou iónicas. Este tipo de ligação envolve a partilha de electrões, que são doados da base de Lewis (ligando orgânico) para o ácido de Lewis (metal de coordenação). [16]

Devido às suas características únicas, são materiais interessantes para incorporar em membranas poliméricas. [7]

Avanços recentes comprovam que a adição de nanotubos de carbono, nomeadamente, silicatos em camadas e MOF's, como potenciais agentes de enchimento na matriz de polímero, produzem performances semelhantes às membranas poliméricas mas oferecem selectividades superiores como se pode observar através da representação esquemática da **Figura 1.7**. [17]

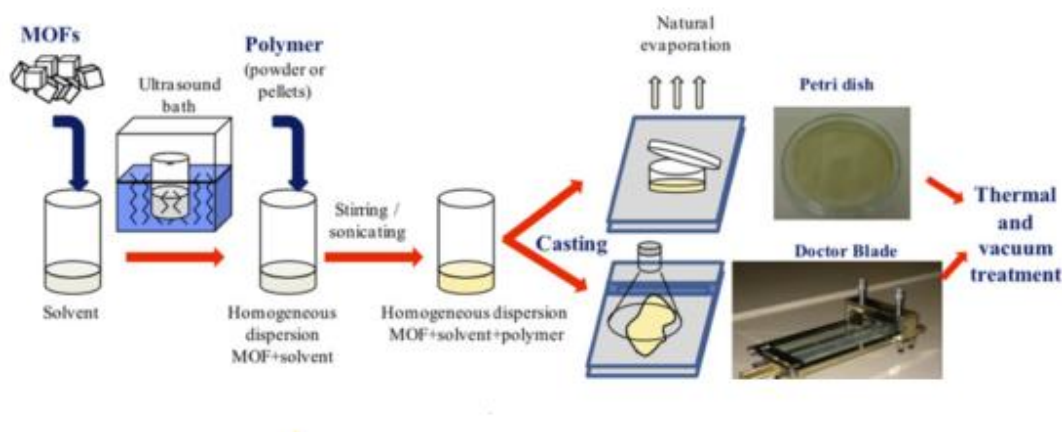


**Figura 1.7.** Representação esquemática do compromisso entre selectividade e permeabilidade de Robeson. [17]

Os MOF's encontram-se entre os candidatos preferidos para esta incorporação devido à sua elevada área superficial específica, distribuição de poros regular e boa capacidade de modificação. A porosidade do MOF é, em geral, muito mais elevada do que os zeólitos. Para além da fácil funcionalização, muitos MOF's são conhecidos por sofrerem alterações estruturais sobre a adsorção de moléculas diferentes facilitando a formação de, por exemplo, compostos dinâmicos. <sup>[17]</sup>

Devido às enormes possibilidades que os MOF's oferecem juntamente com a sua natureza híbrida intrínseca, foi apenas uma questão de tempo até as primeiras membranas de matriz mista com MOF's serem relatadas na literatura. A incorporação de MOF numa matriz de polímero para separação de gases foi explorada pela primeira vez por Yehia et al. <sup>[17][18]</sup>

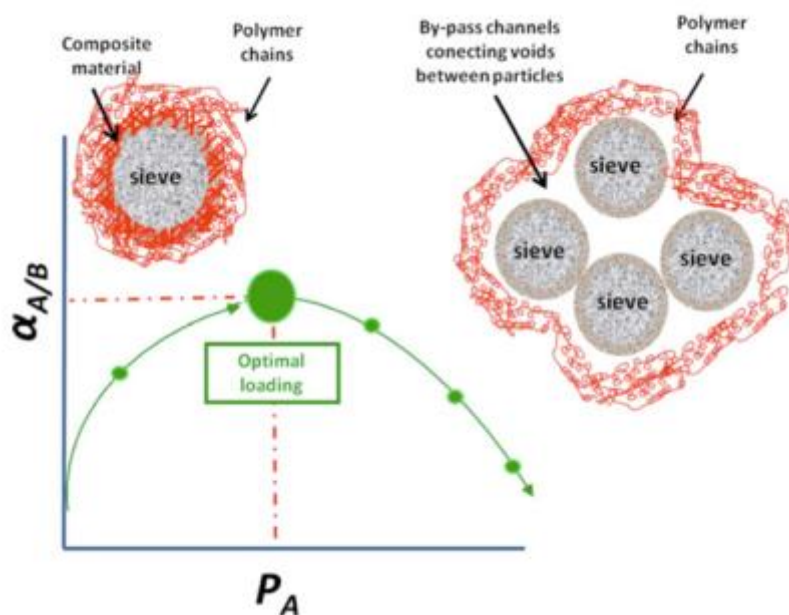
A preparação deste tipo de membranas encontra-se esquematizada na **Figura 1.8**.



**Figura 1.8.** Preparação de membranas de Matriz Mista contendo MOF's. <sup>[18]</sup>

A utilização de MOF's em MMMs oferece potenciais vantagens em relação a outros materiais porosos nanoestruturados principalmente devido ao controlo da interacção da interface MOF - polímero ser mais fácil, uma vez que ligantes orgânicos de MOF têm uma melhor afinidade para as cadeias de polímeros do que outras cargas inorgânicas, o que ajuda a evitar depressões entre as fases e o tamanho, forma e funcionalidades químicas das suas cavidades podem ser facilmente ajustada por escolha dos ligandos apropriados na síntese ou por funcionalização pós-síntese. Quando se compara MOF's com outros enchimentos, deve ser considerado que estes

têm um volume de poro superior e uma densidade inferior aos zeólitos, o que significa que o seu efeito sobre as propriedades da membrana pode ser superior para uma dada percentagem em peso do material de enchimento. Em relação à compatibilidade interfacial, o tamanho do enchimento e forma das partículas desempenham um papel decisivo para a separação de gases. A **Figura 1.9** ilustra a influência do tamanho do poro para a permeabilidade da membrana. <sup>[18]</sup>



**Figura 1.9.** Separação versus Permeabilidade de uma MMM com o aumento da concentração de enchimento. <sup>[18]</sup>

Os polímeros mais utilizados e descritos pela literatura para a preparação de MMM são a PSF (polisulfona), PPEES (*poly(1,4-phenylene ether-ether-sulfone)*), PVAc (polivinil acetato), polieterimida Ultem, Matrimid® (poliimida), PBI (polibenzimidazolio), PDMS (polidimetilsiloxano), PMPs (polimetilfenilsiloxano), 6FDA –DAM (2,2-bis (3,4 - carboxyphenyl) hexafluoropropane dianidrido - diaminomesitylene), PDMS (polidimetilsiloxano), PLA (ácido polilático) e PFA (*perfluoroalkoxy*). Os valores das suas permeabilidades encontram-se na tabela abaixo:



**Tabela 1.2.** Permeabilidade dos polímeros mais descritos pela literatura. <sup>[19]</sup>

Polímero	Temperatura (°C)	Permeabilidade CO <sub>2</sub> (Barrer)
PVAc	30	15.1
PLA	30	10.2
PFA	25	62
PMDS	30	2848

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ cm cm}^{-2} \text{ cm Hg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A principal aplicação dos MMMs é para a separação de gases mas também pode ser utilizada para pervaporação e nanofiltração resistente a solventes orgânicos. <sup>[18]</sup>

A incorporação de concentrações baixas de MOF não alteram de forma significativa as propriedades de transporte da membrana, enquanto que a rigidez e resistência mecânica são aumentadas. Para uma concentração baixa, há uma boa dispersão do material de enchimento com um excelente contacto interfacial com as cadeias de polímero (interface composta) o que resulta numa membrana com o desempenho desejável. No entanto, para concentrações maiores as cadeias de polímero não são completamente capazes de rodear as partículas, diminuindo a dispersão no interior da matriz do polímero e formam canais e depressões indesejáveis. As altas permeabilidades são também atribuídas à interrupção da cadeia de polímero entre blocos de ligação, devido à presença dos peneiros moleculares o que implica também um aumento do volume livre do polímero. <sup>[18]</sup>

Membranas de Matrimid® contendo o MOF Cu<sub>3</sub> (BTC)<sub>2</sub>, foram utilizadas para separar misturas gasosas binárias de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> testando a composição de CO<sub>2</sub> para diferentes concentrações de enchimento. Nestas membranas, o CO<sub>2</sub> foi atraído selectivamente em relação aos átomos de Cu insaturados na estrutura. <sup>[20]</sup>

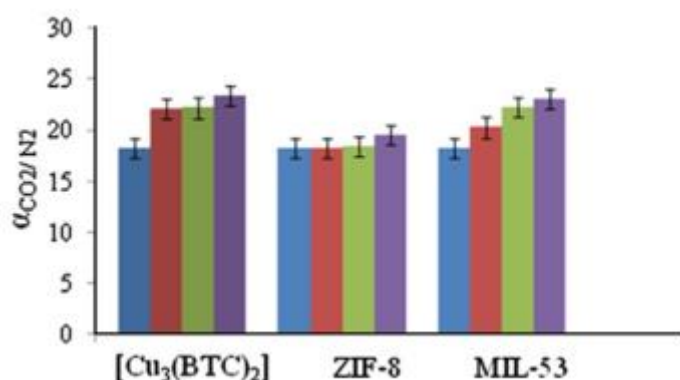
Os ZIFs (Zeolite imidazolate frameworks) são uma sub-família de MOF's. A maioria dos ZIFs são constituídos por aglomerados de metal (principalmente Zn ou Co), através de ligantes funcionalizados de imidazolium, resultando na formação de poros de pequenos sólidos.. A saturação completa do metal, juntamente com a utilização de



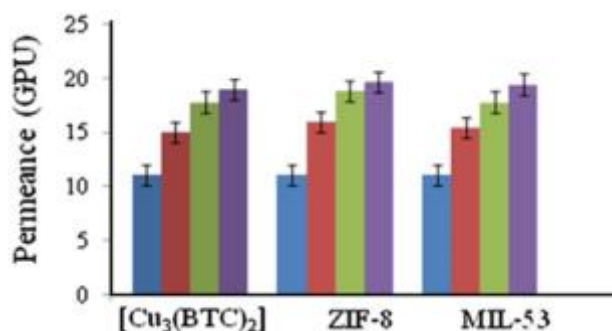
ligantes de imidazolium oferece a estes materiais ZIF uma estabilidade térmica notável (até 400°C) e um elevado grau de carácter hidrofóbico. Diaz et al, estudaram o transporte de CO<sub>2</sub> em membranas PSF contendo ZIF -8 (Zn (2- metilimidazol) 2). Como esperado, a adsorção de gás nas MMMs aumentou com o aumento da concentração. Mais tarde, os autores descreveram o efeito de ZIF- 8 (0-30 % em peso) em PPEES (poli ( 1,4-fenileno éter - éter - sulfona ). Verificou-se selectividades ideais tanto para O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gases, perto do limite superior de Robeson. [21]

Um grupo especial de MOF são os que podem alterar de forma reversível a sua estrutura quando novas moléculas são introduzidas. Este comportamento resulta em propriedades especiais, onde os poros reversíveis contraem ou abrem sobre a adsorção de moléculas. O MIL- 53 é um exemplo deste grupo. [7]

Basu et al, estudou a comparação entre MMMs contendo MOF-199, ZIF- 8 e MIL- 53 para a separação de misturas de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>. Foram utilizadas membranas densas e assimétricas usando Matrimid® como material polimerico. Verificou-se uma melhoria do desempenho de separação com o aumento da concentração de enchimento. O MOF [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] e MIL -53 mostraram selectividades superiores a ZIF -8 como se pode observar na **Figura 1.10. a)** para diferentes percentagens de MOF. Neste estudo atribuiu-se o aumento da selectividade à flexibilidade intrínseca do MOF. No entanto, não demonstram diferenças notórias em termos de permeabilidade como se pode constatar pela **Figura 1.10. b)**. Concluiu-se que o CO<sub>2</sub> tem uma interacção mais forte com o MIL-53 e com o [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] do que com o ZIF-8. [7]



**Figura 1.10.a)** Selectividade do CO<sub>2</sub> para [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>], ZIF-8 e MIL-53 (0, 10, 20, 30 wt%) a 35°C e 10 bar. [7]



**Figura 1.10.b)** Permeabilidade do CO<sub>2</sub> para [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>], ZIF-8 e MIL-53 (0, 10, 20, 30 wt%) a 35 °C e 10 bar. <sup>[7]</sup>

Um exemplo muito estudado e relatado pela literatura é o MOF-5, devido à sua elevada área superficial (3000m<sup>2</sup>/g), elevada porosidade e forte interacção com o CO<sub>2</sub>. Na seguinte tabela, é possível comparar os valores de diferentes concentrações de MOF-5 no polímero Matrimid® a 35 °C e 2 atm. <sup>[22]</sup>

**Tabela 1.3.** Permeabilidade (Barrers) para membranas de matriz mista com MOF-5/Matrimid® a 35 °C e 2 atm. <sup>[22]</sup>

%MOF-5	P <sub>CO2</sub> (Barrer)	P <sub>N2</sub> (Barrer)
0	9 ± 0,1	0.25 ± 0.04
10	11.1 ± 1.4	0.28 ± 0.08
20	13.8 ± 2.8	0.4 ± 0.01

A selecção do par MOF - polímero apropriado é crucial para o sucesso das MMMs. A fabricação de MMMs bem-sucedidas depende de muitos factores, tais como a boa selecção de uma matriz polimérica e um agente de enchimento inorgânico e a eliminação de defeitos entre as duas fases. A baixa afinidade do polímero para o material de enchimento inorgânico pode resultar na formação de espaços vazios na interface do polímero de enchimento. Tais vazios diminuem a selectividade, prejudicando o desempenho da membrana. Também é importante para controlar a concentração de material de enchimento, forma e dimensões do enchimento a fim de obter o desempenho desejado. <sup>[7]</sup>

Os resultados publicados demonstraram que os polímeros elastoméricos podem oferecer várias vantagens de aplicação, uma vez que fluxos elevados podem ser alcançados. Por outro lado, MOF's com locais funcionais orgânicos, claramente melhoram a interacção MOF - polímero. <sup>[17]</sup>

### Líquidos iónicos em membranas líquidas suportadas

Os líquidos iónicos (LI's) são constituídos por catiões e aniões e são líquidos à temperatura ambiente. São considerados solventes promissores devido às suas propriedades únicas. São muito pouco voláteis, não inflamáveis, recicláveis, têm uma elevada estabilidade térmica e forte capacidade de solubilidade principalmente para o CO<sub>2</sub>. Estas propriedades fazem dos LI's bons candidatos para substituir os solventes orgânicos convencionais (soluções aquosas de alcanolaminas). <sup>[3] [17]</sup>

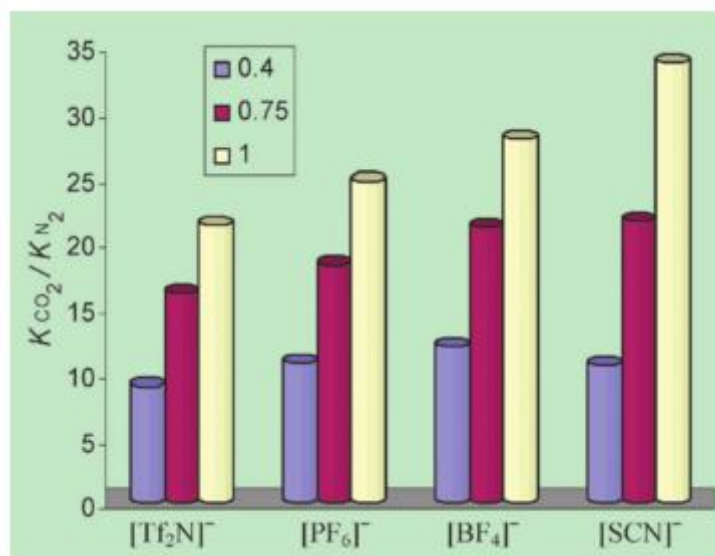
Uma potencial aplicação de líquidos iónicos é para processos de separação de gases, por exemplo na captura de CO<sub>2</sub> de usinas de energia em processos de pós-combustão e remoção de CO<sub>2</sub> na purificação do gás natural. A natureza não-volátil de líquidos iónicos não causa qualquer contaminação da corrente gasosa e, portanto, esta característica oferece aos líquidos iónicos uma grande vantagem em relação aos solventes convencionais utilizados para absorção de gases. Para seleccionar um líquido iónico eficaz para utilização como um meio de separação de gás, é necessário saber qual a solubilidade do gás no líquido iónico. A solubilidade do CO<sub>2</sub> é elevada em determinados líquidos iónicos, especialmente os que têm catiões imidazolio. <sup>[16] [23] [24]</sup>

Aki et al estudou a solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iónicos com imidazolium com diferentes aniões e várias cadeias alquílicas nos catiões. Concluíram que a solubilidade de CO<sub>2</sub> é muito influenciada pelo comprimento da cadeia alquílica, mas é fortemente afectada pelo anião. <sup>[16] [23]</sup>

Muldoon et al encontrou líquidos iónicos que, contendo cadeias mais fluoroalquilo, melhoram a solubilidade de CO<sub>2</sub> <sup>[16] [23]</sup>

Os dois problemas principais existentes na utilização de LIs para a captura de CO<sub>2</sub> são o custo e alta viscosidade que os caracteriza. <sup>[16] [23]</sup>

A **Figura 1.11** ilustra a selectividade do CO<sub>2</sub> para diferentes líquidos iónicos incorporados numa membrana com MOF-199.



**Figura 1.11.** Selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em membranas com (LI/MOF-199) para W<sub>LI/MOF-199</sub> = 0,4; 0,75 e 1, respectivamente. <sup>[16]</sup>

As membranas suportadas com líquidos iónicos (SILM's) são utilizadas para capturar o CO<sub>2</sub>. Nestes sistemas, o líquido iónico é incorporado na matriz da membrana. Verifica-se, na maior parte dos casos que, devido a esta incorporação, as propriedades de permeabilidade e selectividade bem como a estabilidade térmica e mecânica são reforçadas. <sup>[23] [24]</sup>

Nesta tese, foram preparadas membranas inovadoras para uma remoção eficiente de CO<sub>2</sub> de gases resultantes do processo de pós-combustão. Estas membranas irão tomar partido das propriedades dos materiais poliméricos, aliadas às propriedades únicos dos líquidos iónicos e dos MOF's.

O objectivo deste estudo é a preparação e caracterização de membranas poliméricas incorporadas com líquidos iónicos e MOF's, para avaliar o potencial destas membranas para a captura de CO<sub>2</sub> proveniente de correntes gasosas resultantes da pós-combustão. Para tal, pretende-se desenvolver membranas com uma boa estabilidade térmica e química, uma boa resistência mecânica e um bom compromisso entre a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e a permeabilidade ao CO<sub>2</sub>.

Prepararam-se membranas utilizando o polímero Matrimid®5218, com diferentes concentrações de MOF (MIL-53, Cu-BTC, ZIF 8, MOF 199 e MOF 5) e diferentes percentagens de líquidos iónicos ([BMIM] [BF<sub>4</sub>] e [BMIM][TF<sub>2</sub>N]). O polímero Matrimid®5218 tem uma atraente combinação de propriedades de permeabilidade e de selectividade para o CO<sub>2</sub>, acompanhadas por excelentes propriedades mecânicas e uma temperatura de transição vítrea elevada ( $T_g = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>[25]</sup> O Matrimid®5218 é um material termoplástico de poliamida e reúne as seguintes propriedades: não requer altas temperaturas para o seu processamento, é solúvel numa variedade de solventes comuns, tem uma excelente adesão, tem boas propriedades mecânicas, excelente resistência química, boas propriedades térmicas e é 100% um pó sólido. As membranas foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas, nomeadamente, microscopia electrónica de varrimento (FEG-SEM) com o objectivo de avaliar a morfologia e a distribuição do MOF e do líquido iónico no polímero; avaliação da estabilidade térmica através de ensaios de termogravimetria; determinação das propriedades mecânicas através de ensaios de perfuração; avaliação da hidrofiliidade através da medição dos ângulos de contacto; determinação da temperatura de transição vítrea através de DSC (Calometria Diferencial de Varrimento) e por último, determinação da permeabilidade das membranas desenvolvidas para o N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30°C.

## 2. Materiais e Métodos

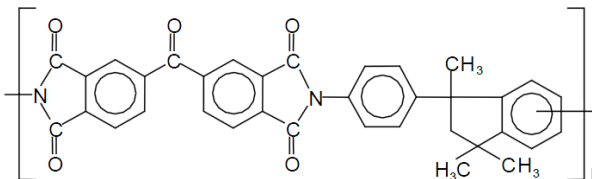
### 2.1. Materiais

Na parte experimental, as membranas de matriz mista com líquidos iônicos foram preparadas com o polímero Matrimid®5218, com diferentes MOFs (indicados na [Tabela 2.1](#)) e com os líquidos iônicos [BMIM][TF<sub>2</sub>N] e [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Os MOFs foram fabricados pela *Sigma-Aldrich*, Alemanha e sintetizados pelo grupo REQUIMTE no Instituto de Ciências e Tecnologias Agrárias e Agroalimentares no Porto (ICETA-Porto/UP). Os líquidos iônicos foram fabricados pela *IoLiTec – Ionic Liquids Technologies*, Alemanha. O polímero Matrimid®5218 foi fabricado pela *Huntsman Advance Materials* nos Estados Unidos da América. Como solvente foi utilizado o diclorometano (*Fisher Chemicals*, Alemanha, com uma pureza de 99%).

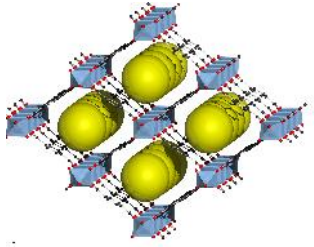
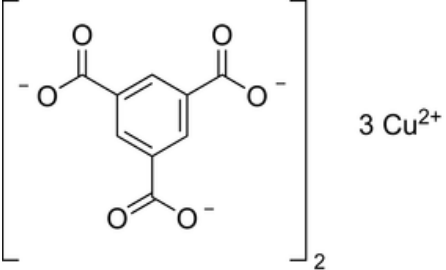
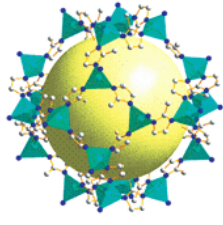
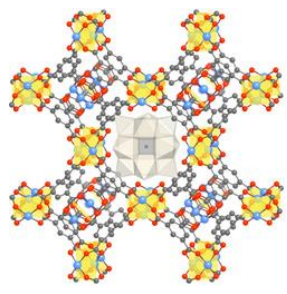
Para os ensaios de permeação foram utilizados os seguintes gases N<sub>2</sub> com 99.99% de pureza e CO<sub>2</sub> com 99.9998% de pureza (ambos os gases foram obtidos a partir da Praxair, Estados Unidos da América). As fórmulas químicas e as respectivas estruturas moleculares do Matrimid®5218, dos MOFs, dos líquidos iônicos e do diclorometano usados neste trabalho estão representados na

**Tabela 2.1.** Componentes utilizados para a preparação das MMMs.

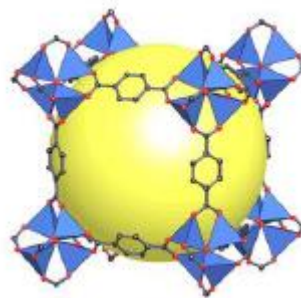
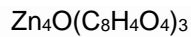
**Tabela 2.1.1.** Fórmula química e estrutura molecular do polímero utilizado.

Polímero	Fórmula Química	Estrutura Molecular
Matrimid®5218	$(C_{18}H_{22}N_2 \cdot C_{17}H_6O_7)_n$	

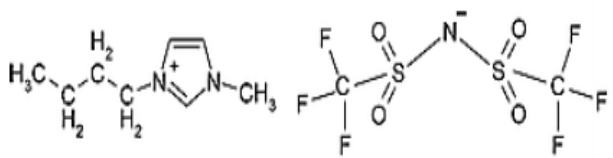
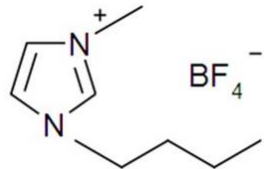
**Tabela 2.1.2.** Fórmula química e estrutura molecular dos MOF's testados.

MOFs	Fórmula Química	Estrutura Molecular
Basolite A100 MIL-53 (Al)	$C_8H_5AlO_5$	
Basolite C300 [Cu-BTC]	$C_{18}H_6Cu_3O_{12}$	
Basolite Z1200 ZIF-8	$C_8H_{12}N_4Zn$	
Nitrato de Cobre tri- hidratado MOF-199	$Cu_3(C_9H_3O_6)_2$	

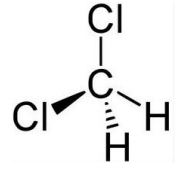
Nitrato de Zinco  
hexahidratado  
MOF-5



**Tabela 2.1.3.** Fórmula química e estrutura molecular dos líquidos iónicos usados.

Líquidos Iónicos	Estrutura Molecular
1-Butil-3-metilimidazolio bis(trifluormetilsulfonyl)imida[B MIM][TF <sub>2</sub> N]	
1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluorborato [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	

**Tabela 2.1.4.** Fórmula química e estrutura molecular do solvente usado.

Solvente	Fórmula Química	Estrutura Molecular
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	



## 2.2. Métodos

### 2.2.1 Preparação das membranas

#### Membrana de Matrimid®5218

Durante este trabalho foram desenvolvidos diferentes grupos de membranas de acordo com os objectivos em estudo. As membranas preparadas têm na sua constituição uma base polimérica, cujo polímero é o Matrimid®5218. O polímero Matrimid®5218 tem uma atraente combinação de propriedades de permeabilidade e de selectividade para o CO<sub>2</sub>, acompanhadas por excelentes propriedades mecânicas e uma temperatura de transição vítrea elevada ( $T_g = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). [25]

Para a preparação da membrana de Matrimid®5218 foram dissolvidas 2 g de Matrimid®5218 em 18 mL de diclorometano. A mistura foi colocada num sonicador (aquecimento por ultra-sons) por um período de 4 horas e de seguida prosseguiu para agitação durante 24 horas. Após o período estabelecido, a solução é colocada numa placa de teflon e levada a secar num exsiccador fechado de modo a que o solvente possa evaporar lentamente. Após três a quatro dias a secar, a membrana totalmente seca, é colocada num recipiente limpo (placa de petri de vidro).

#### Membrana de Matrimid®5218 com diferentes percentagens de MOFs e [BMIM][TF<sub>2</sub>N]

Para a preparação destas membranas e dependendo da percentagem de MOF e líquido iónico presente no polímero, foram utilizados três vials. As percentagens escolhidas do MOF e líquido iónico, foram as que apresentaram melhores resultados relativamente a ensaios de permeação gasosa, de acordo com a literatura. [26] Um contém Matrimid® e diclorometano, outro com MOF e diclorometano, e outro com líquido iónico e diclorometano.

Para a preparação das membranas designadas por **Grupo A (50% LI e 20% MOF)**, em 10 mL de diclorometano pesou-se 0.4 g de MOF e 0.7 mL do líquido iónico [BMIM][TF<sub>2</sub>N].

Para a preparação das membranas designadas por **Grupo B (80% LI e 10% MOF)**, em 10 mL de diclorometano pesou-se 0.2 g de MOF e 1.2 mL do líquido iónico [BMIM][TF<sub>2</sub>N].

As soluções foram colocadas no sonicador durante 4 horas, e de seguida numa placa de agitação por um período de 24 horas. Após este período de tempo, procedeu-se à junção das soluções de Matrimid®, com MOF e o líquido iónico num único recipiente e posterior agitação por mais 1 hora.

#### Membrana de Matrimid®5218 com diferentes percentagens de [BMIM] [BF<sub>4</sub>]

Neste trabalho, estas membranas designam-se por **Grupo C**. A preparação desta membrana assemelha-se à de Matrimid®5218. No entanto, foram adicionadas diferentes concentrações de [BMIM][BF<sub>4</sub>] (5%, 10% e 15%). Para a preparação de cada membrana dissolveu-se 2 g de Matrimid® em 18 mL de diclorometano, em simultâneo e noutro vial dissolveram-se as diversas concentrações de [BMIM][BF<sub>4</sub>] em 10 mL de diclorometano.

As soluções apresentaram 0.025 mL (5%), 0.5 mL (10%) e 0.075 mL (15%) de [BMIM][BF<sub>4</sub>].

As duas soluções foram colocadas no sonicador durante 4 horas, e de seguida numa placa de agitação por um período de 24 horas. Após este período de tempo, procedeu-se à junção das soluções e posterior agitação por mais 1 hora. Os passos que se seguem são idênticos aos descritos na preparação da membrana de Matrimid®5218.

#### Membrana de Matrimid®5218 com percentagem óptima de [BMIM][BF<sub>4</sub>] e de MOFs

Neste trabalho, estas membranas designam-se por **Grupo D**. Este conjunto de membranas incorpora a percentagem óptima do líquido iónico utilizado para a preparação das membranas do **Grupo C** que se concluiu, através de ensaios de permeação com CO<sub>2</sub>, ser de 10%. Incluiu-se ainda 20% de MOF que, de acordo com a literatura, é a percentagem mais favorável. [7]

Para a preparação das membranas, em 10 mL de diclorometano pesou-se 0.4 g de MOF e 0.041 mL do líquido iónico [BMIM] [TF<sub>2</sub>N].

## 2.2.2. Caracterização das membranas

### 2.2.2.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

O objectivo deste teste foi verificar e analisar a morfologia e a distribuição dos diferentes MOFs e líquidos iónicos nas membranas preparadas. Foi elaborado através de um microscópio electrónico de varrimento (SEM) do Instituto Superior Técnico de Lisboa, com o apoio da técnica Doutora Isabel Nogueira.

As várias amostras foram preparadas com dimensões de 2x2 cm. Devido à má condução dos electrões presentes nas membranas, cada amostra foi sujeita a um revestimento com ouro. As observações foram efectuadas através do FEG/SEM da marca *Hitachi* modelo S 240 e com uma energia do feixe de 15 kV. A instalação está representada na [Figura 2.1](#).



**Figura 2.1.** Instalação de SEM-FEG do Instituto Superior Técnico.

### 2.2.2.2. Calometria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpico no qual a diferença de entalpia entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura,

enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado.

Estas medidas foram feitas para se obter informações referentes à temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), através de um calorímetro de varrimento diferencial da marca *Setaram*, França, modelo *DSC 131*. Este equipamento trabalha na gama de temperaturas entre -150 °C e +550 °C e, a velocidade de aquecimento e arrefecimento entre 0,001 e 50 °C/min. O sinal do fluxo de calor varia entre -100 e +100 mW e a resolução é de ±0,2 µW.

#### 2.2.2.3. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa das membranas é determinada em função da temperatura (T) ou do tempo (t), enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Os ensaios realizaram-se num sistema *Shimadzu TGA-50*, numa atmosfera de azoto, a um caudal de 20 mL.min<sup>-1</sup> e uma velocidade de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. A partir deste teste, foi possível a determinação da variação no peso total das membranas em função do aumento, controlado, da temperatura. Esta análise foi realizada pela Doutora Maria Celeste Azevedo no laboratório de análises CICECO na Universidade de Aveiro.

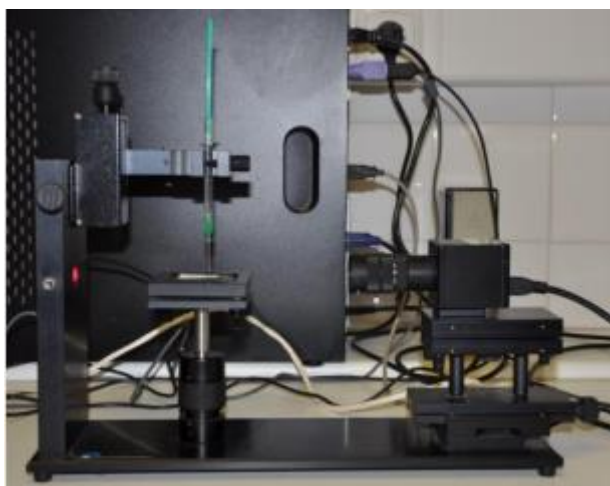
#### 2.2.2.4. Medição do Ângulo de Contacto

A hidrofiliabilidade é uma característica relevante a determinar no estudo das membranas. Um método para determinação do grau de hidrofiliabilidade consiste na medição do ângulo de contacto que uma gota de água (ou outro solvente) forma com a superfície do material.

Para a medição do ângulo de contacto das membranas foram utilizados um sistema óptico e o software CAM2008 da KSV. Este método baseia-se na aquisição de projecções da imagem de uma gota por parte do sistema óptico, sendo posteriormente

analisadas pelo software que calcula o ângulo que a gota de água forma com a superfície das membranas.

O ângulo formado, entre o plano tangente da fase líquido-ar e o plano formado entre o sólido-líquido, expressa esta característica. Se for superior a 90° é hidrofóbico e hidrofílico se for inferior a 90°. A **Figura 2.2.** ilustra a montagem do sistema óptico.



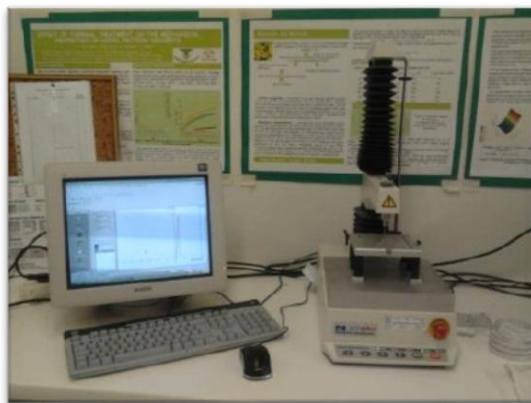
**Figura 2.2.** Montagem do sistema óptico para a medição do ângulo de contacto.

Para efectuar a medição do ângulo de contacto foram cortadas 2 amostras rectangulares de cada tipo de membrana. Foram efectuadas três medições em cada amostra. Foi ainda feita uma análise estatística dos dados obtidos da qual resultou um ângulo de contacto médio para cada tipo de membrana com o respectivo tratamento.

#### 2.2.2.5. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais definem o comportamento do material, quando sujeito a cargas externas, a sua capacidade de resistir ou de transmitir esses esforços sem se fracturar ou deformar de forma incontrolada. A membrana de Matrimid®5218 e as membranas do grupo A, B, C e D foram expostas a ensaios de perfuração, de modo a determinar a força que seria necessária para perfurar a membrana.

Os testes foram realizados no Instituto Superior de Agronomia com o auxílio do Doutor Vítor Alves, à temperatura ambiente, num aparelho designado por texturómetro, **Figura 2.3** (TA XT Plus Texture Analyser – Stable Micro Systems, Reino Unido). A elaboração do ensaio realizou-se com amostras de dimensão 2x2 cm.



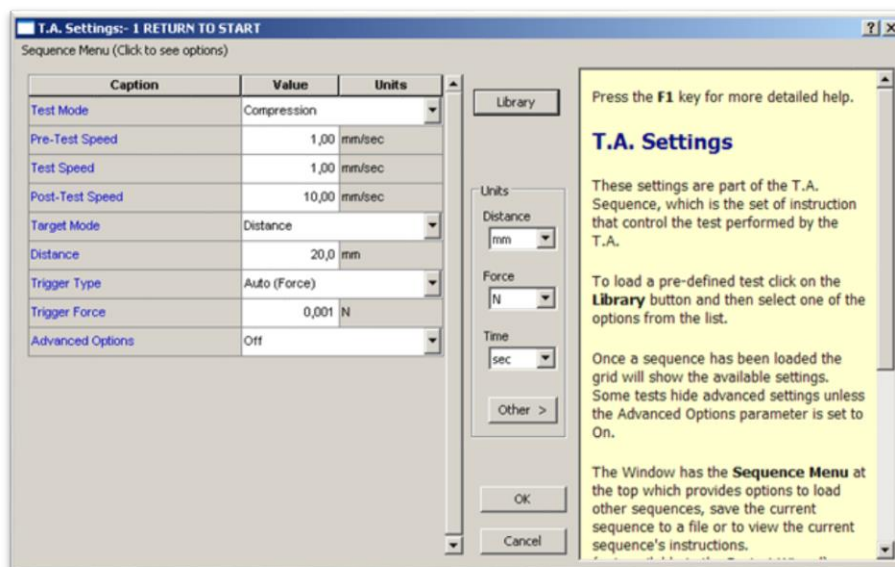
**Figura 2.3.** Equipamento de Perfuração do Instituto Superior de Agronomia.

O equipamento possui um texturómetro, representado na **Figura 2.4**, com uma sonda de 2 mm de diâmetro, que vai perfurar as amostras fixas num suporte.



**Figura 2.4.** Texturómetro equipado para ensaios de perfuração.

O braço onde se encontra a sonda é deslocado a uma velocidade constante de 1 mm.s<sup>-1</sup>. O equipamento é comandado por um software, representado na **Figura 2.5**, que é responsável pela calibração e pelo funcionamento do mesmo.



**Figura 2.5.** Definições iniciais do software referente aos ensaios de perfuração.

Ao estabelecer-se as condições de arranque, o ensaio tem início. De imediato a sonda entra em contacto com a membrana e a contagem da força exercida (N) é registada em função do tempo (s) e da distância percorrida pela sonda (mm). Realizam-se 3 ensaios em cada tipo de amostra. Posteriormente é necessário calcular a tensão observada tendo em conta a força aplicada (F) numa determinada superfície tendo em conta a **Equação 1** e **Equação 2**.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1)$$

$\sigma$  – tensão (Pa)

$F$  – Força exercida (N)

$S$  – Área da seção recta, (m<sup>2</sup>)

$$S = \pi * r^2 \quad (2)$$

$S$  – Área da seção recta (m<sup>2</sup>)

$r$  – Raio da sonda (m)

Outra importante propriedade a calcular é o alongamento das membranas, dado pela **Equação 3**.

$$\varepsilon = \frac{l_{final} - l_{inicial}}{l_{inicial}} \quad (3)$$

$\varepsilon$  – Alongamento

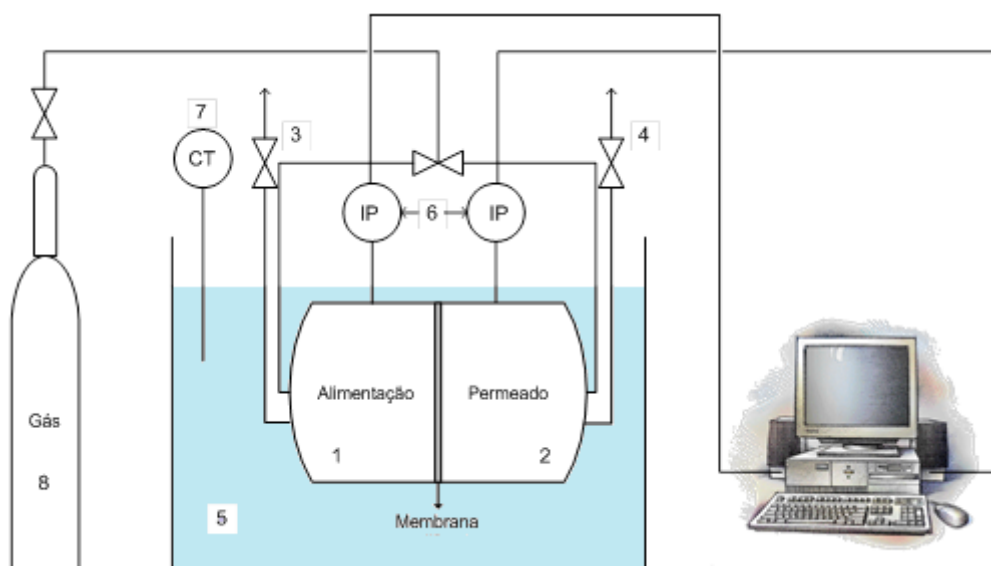
$l_{inicial}$  – distância (m)

$l_{final}$  – distancia final (m)

Para o tratamento dos resultados foi considerada a média de três ensaios realizados.

### 2.2.2.6. Permeação gasosa

O grande objectivo deste trabalho é o desenvolvimento de novas membranas para a captura de CO<sub>2</sub> de correntes de pós-combustão. O ensaio de permeação gasosa permite determinar a permeabilidade e calcular a selectividade de diferentes gases através das membranas. Para medir a permeabilidade do N<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub>, recorreu-se a uma instalação semelhante à esquematizada na [Figura 2.6](#).



**Figura 2.6.** Esquema da instalação de permeação gasosa (1-Compartmento da alimentação; 2-Compartmento do permeado; 3-Purga; 4-Purga; 5-Banho de água; 6-Transdutores de pressão (IP); 7-Controlador de Temperatura (CT); 8-Gás de alimentação (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>)).



O sistema é constituído por uma célula de aço inox, com dois reservatórios de iguais volumes, um banho de água desionizada com um controlador de temperatura que mantém a temperatura de 30°C durante a experiência (*Haake C10*, Alemanha), dois transdutores de pressão (IP) (*Druck PCDR 910* modelos 99166 e 991675, Reino Unido), uma placa de aquisição de dados (*Nacional Instruments – NI USB 6009*) e um computador.

Entre os dois reservatórios (alimentação e permeado), cujo diâmetro é de 3.1 cm e a respectiva área de 7.55 cm<sup>2</sup>, coloca-se a membrana.

O procedimento experimental passa por pressurizar ambos os reservatórios com o gás em estudo (N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>), até o interior atingir valores de pressão de 0.7 bar e de seguida todas as válvulas da célula são fechadas. A válvula de saída do permeado é então aberta de modo a criar uma diferença de pressões (força motriz) entre os reservatórios.

Assim que o trabalho experimental tem início, todos os dados resultantes do mesmo, são processados e exibidos por um software no computador do laboratório. Verifica-se que ao longo do tempo a pressão de gás existente na alimentação diminui e a pressão no permeado aumenta. Para efeitos de cálculos considera-se o instante  $t_0$  como o instante em que a força motriz é aplicada.

A permeabilidade aos gases foi calculada através das pressões obtidas nos dois compartimentos, tendo em conta a [Equação 4](#).

$$\frac{1}{\beta} * \ln \left( \frac{p_{alimentação}^* - p_{permeado}^*}{p_{alimentação} - p_{permeado}} \right) = P * \frac{t}{\ell} \quad (4)$$

$\beta$  – Parametro geometrico ( $m^{-1}$ )

$(p_{alimentação}^* - p_{permeado}^*)$  – Diferença de pressão no instante inicial,  $t_0$  (bar)

$(p_{alimentação} - p_{permeado})$  – Diferença de pressão ao longo do tempo (bar)

$P$  – Permeabilidade ( $m^2.s^{-1}$ )

$t$  – Tempo (s)

$\ell$  – Espessura da membrana (m)

Como já foi referido o  $\beta$  é um parâmetro geométrico característico da célula e é calculado pela seguinte [Equação 5](#).

$$\beta = A * \left( \frac{1}{V_{alimentação}} + \frac{1}{V_{permeado}} \right) \quad (5)$$

$\beta$  – Parametro geometrico ( $m^{-1}$ )

$A$  – Area da membrana ( $m^2$ )

$V_{alimentação}$  – Volume do compartimento da alimentação ( $m^3$ )

$V_{permeado}$  – Volume do compartimento de permeação ( $m^3$ )

No entanto, o valor de  $\beta$  foi determinado experimentalmente, ou seja, procedeu-se à permeação do N<sub>2</sub> com uma membrana de PDMS a 30 °C, cuja permeabilidade é conhecida ( $2.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Calculou-se o  $\beta$  tendo em conta a [Equação 4](#).

A permeabilidade é o declive adquirido pela representação gráfica dos valores obtidos através da [Equação 4](#), ou seja, é o declive quando se representa o  $\frac{1}{\beta} *$

$\ln \left( \frac{p_{alimentação}^* - p_{permeado}^*}{p_{alimentação} - p_{permeado}} \right)$  em função do  $\frac{t}{\ell}$ .

Posteriormente a selectividade ideal entre gases ( $\alpha_{A/B}$ ), normalmente, é relacionada com a permeabilidade de dois componentes puros A e B, calculada pela [Equação 6](#).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (6)$$

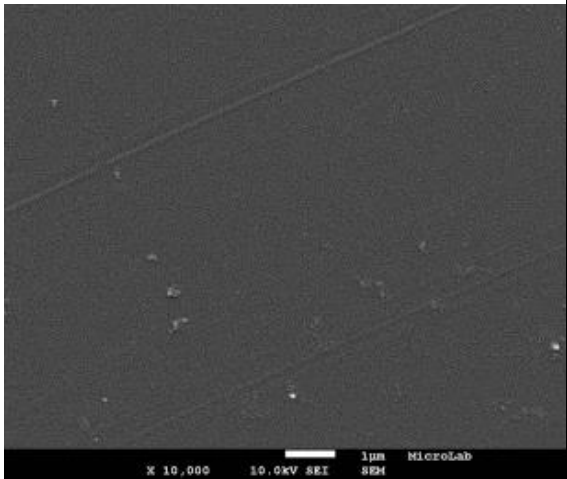
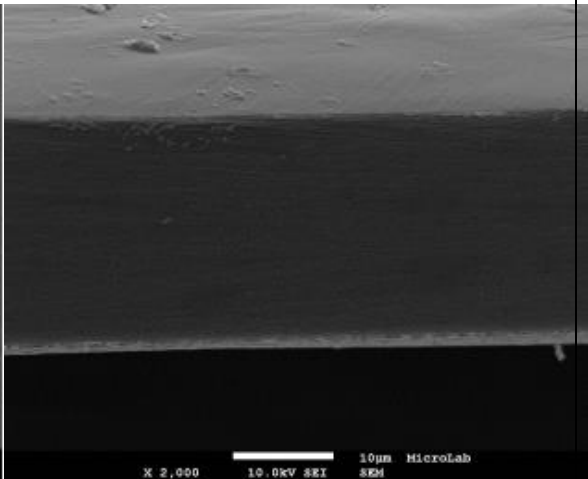


### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Microscopia de Varrimento (SEM)

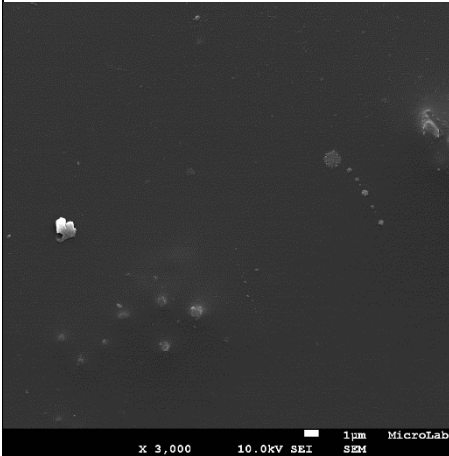
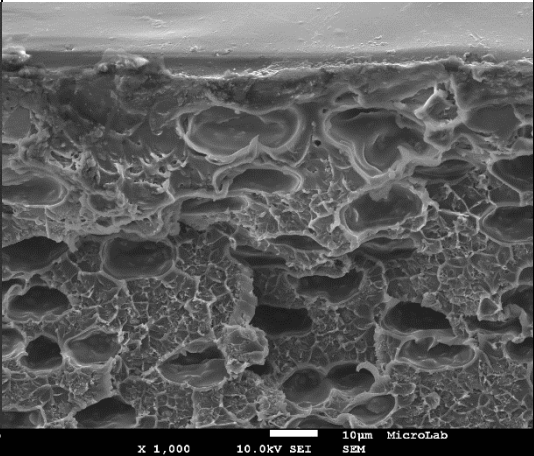
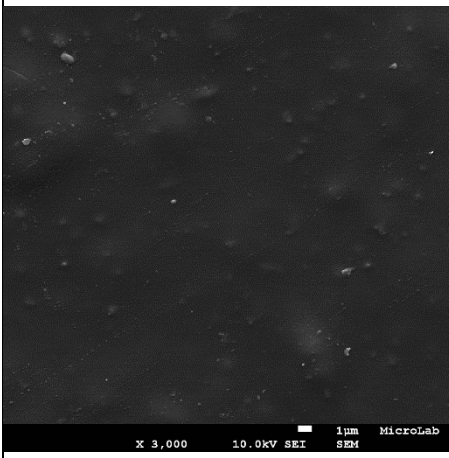
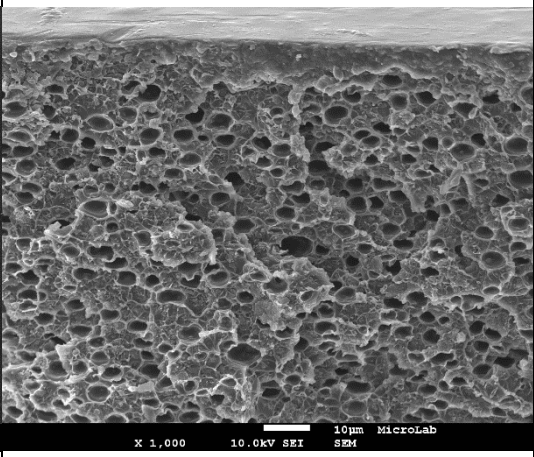
As membranas que são utilizadas na captura de CO<sub>2</sub> em processos de pós-combustão são normalmente densas. A análise efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) permite verificar, a interacção entre o polímero e as diferentes percentagens de MOF e líquido iónico, bem como a sua morfologia. Foram obtidas imagens da superfície da membrana com diversas ampliações como também para os respectivos cortes. A [Tabela 3.1.](#) mostra as imagens obtidas por SEM da membrana de Matrimid® 5218. É possível observar a morfologia da superfície e da respectiva secção, e verifica-se que não apresenta sinais de deformação plástica nem aglomerados, ou seja, esta é uma membrana densa que tem uma morfologia homogénea e sem defeitos.

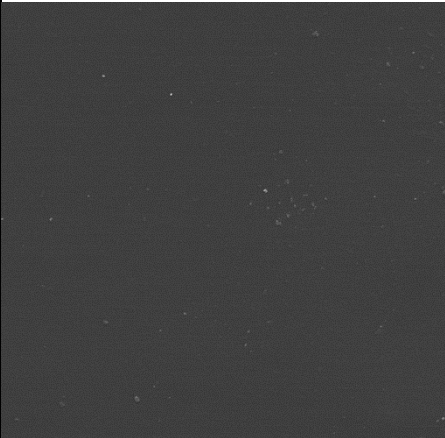
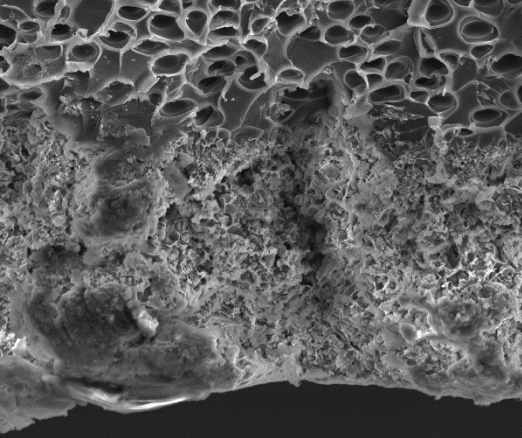
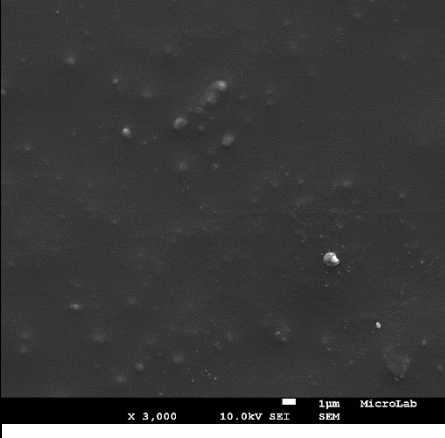
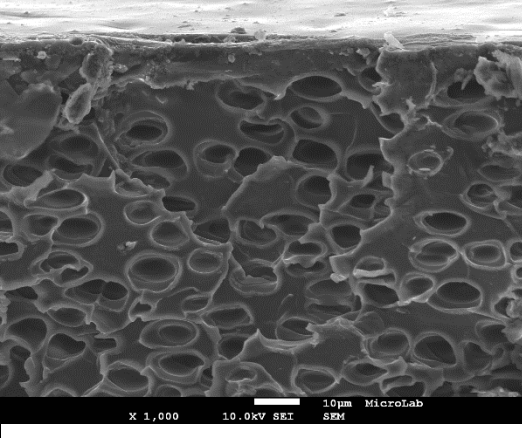
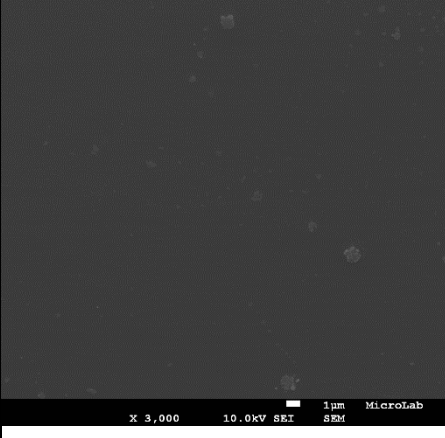
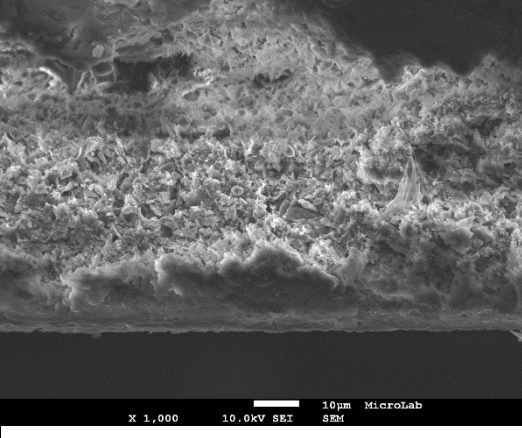
**Tabela 3.1.** Imagem SEM da superfície e do corte da membrana de Matrimid® 5218.

Superfície	Secção
	

Na **Tabela 3.2. a), b), c) e d)** estão representadas a superfície (ampliação de 3000 x) e o corte (ampliação de 1000 x) dos diferentes grupos de membranas.

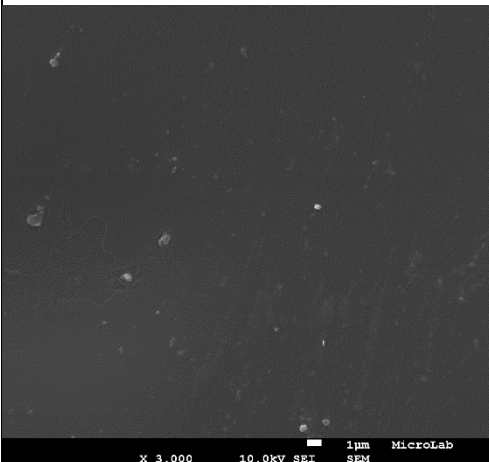
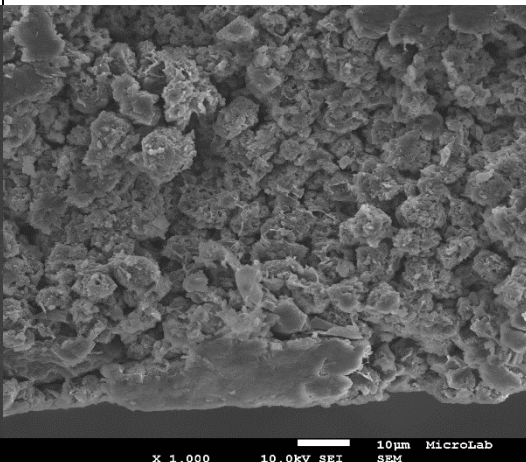
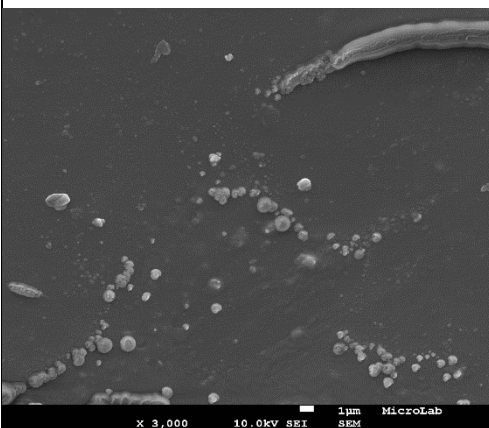
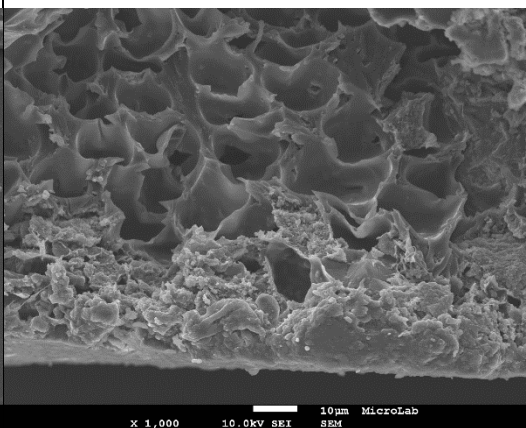

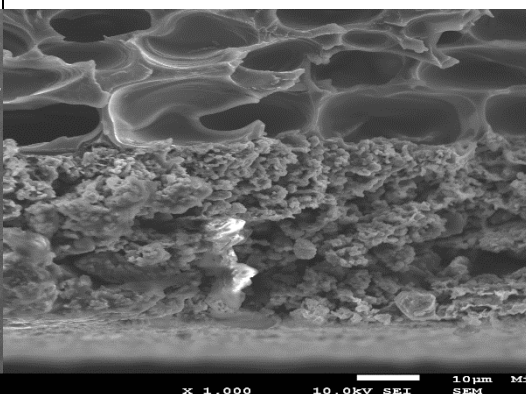
**Tabela 3.2. a)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF, para ampliação de 3000x e 1000x, respectivamente.

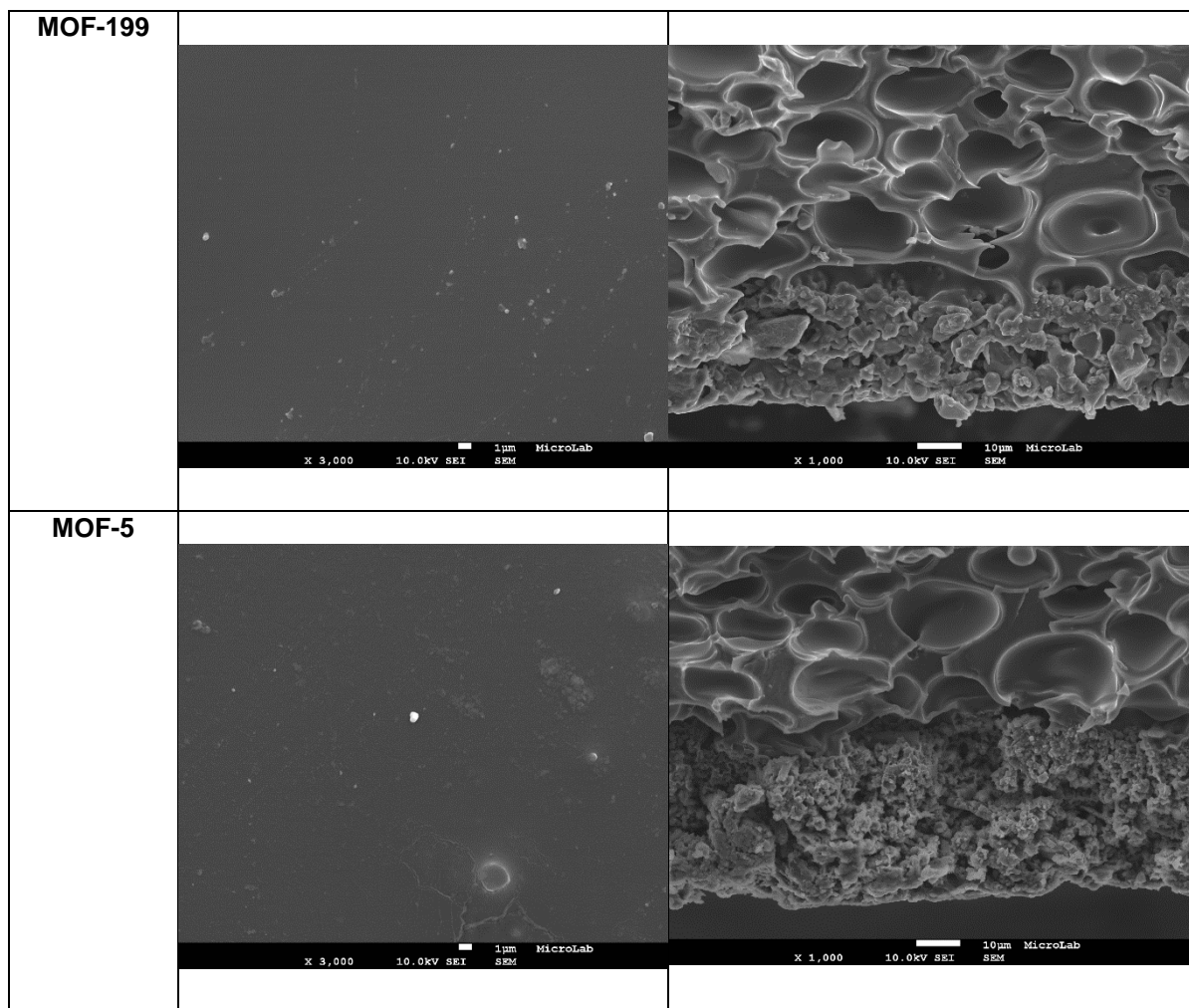
MOF	Superfície	Secção
<b>MIL-53</b>		
<b>Cu-BTC</b>		

<p><b>ZIF-8</b></p>	 <p>X 3,000 10.0kV SEI 1µm SEM MicroLab</p>	 <p>X 1,000 10.0kV SEI 10µm SEM MicroLab</p>
<p><b>MOF-199</b></p>	 <p>X 3,000 10.0kV SEI 1µm SEM MicroLab</p>	 <p>X 1,000 10.0kV SEI 10µm SEM MicroLab</p>
<p><b>MOF-5</b></p>	 <p>X 3,000 10.0kV SEI 1µm SEM MicroLab</p>	 <p>X 1,000 10.0kV SEI 10µm SEM MicroLab</p>

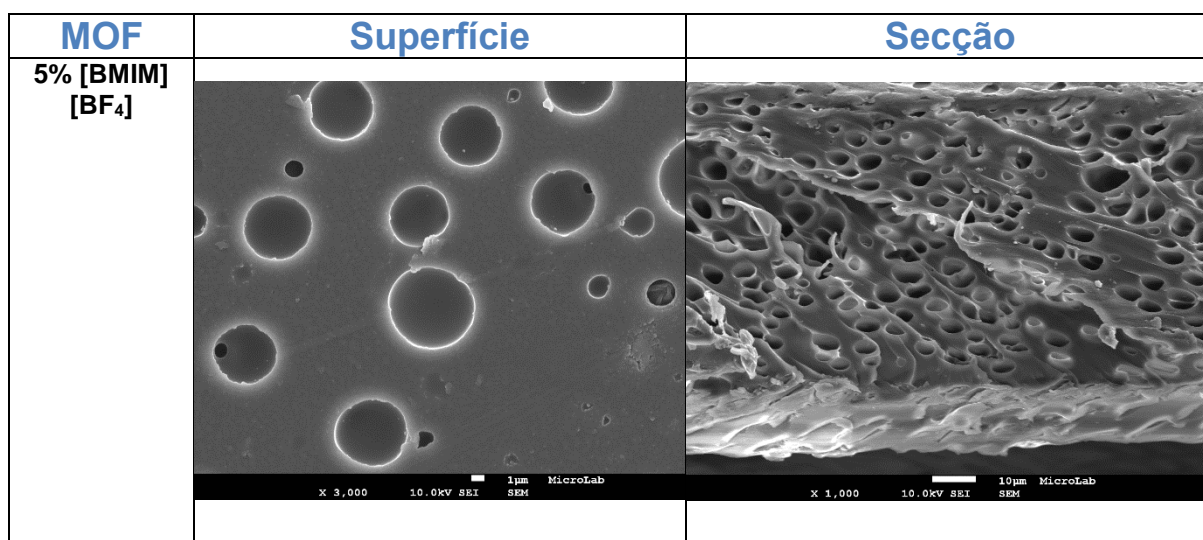


**Tabela 3.2. b)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF, para ampliação de 3.000x e 1.000x, respectivamente.

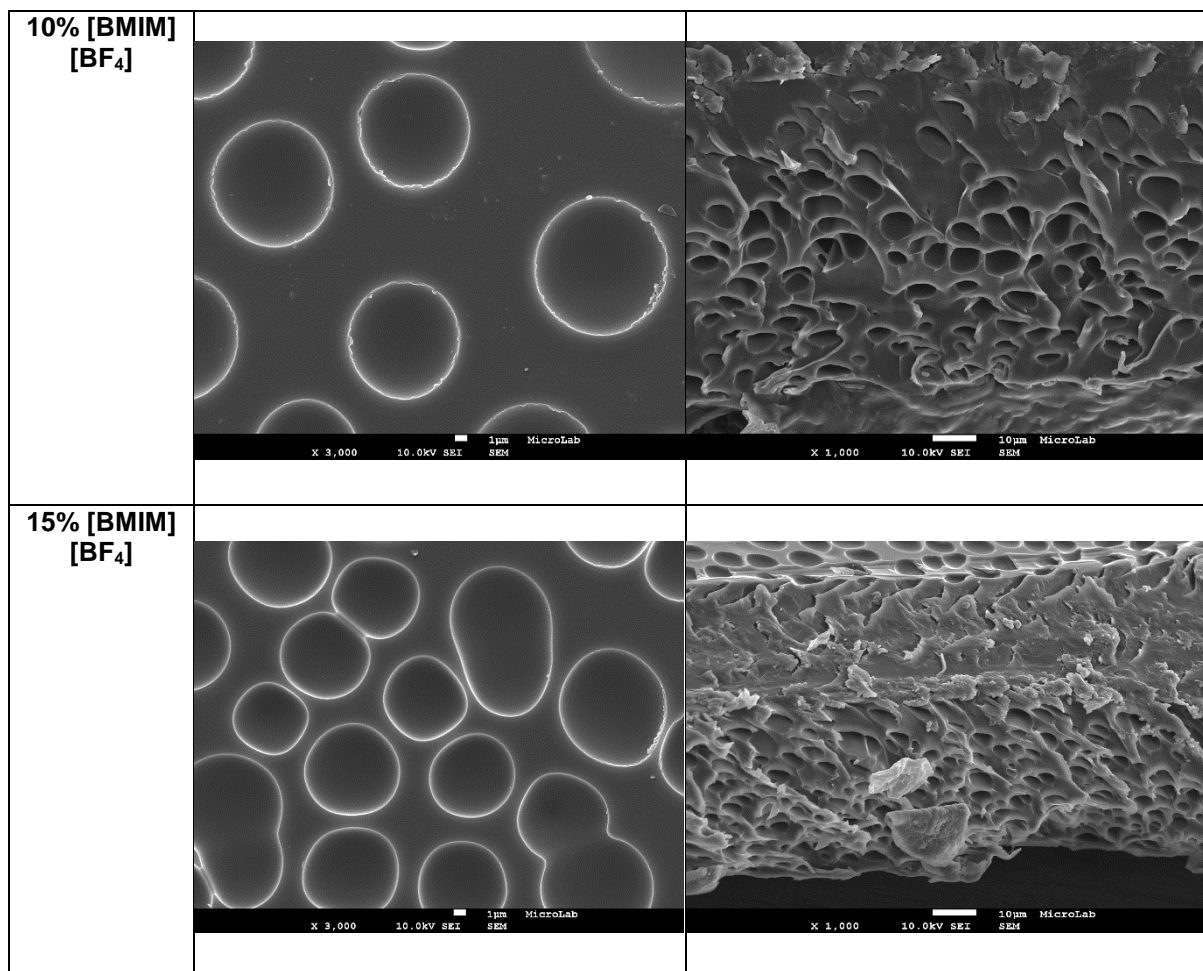
MOF	Superfície	Secção
MIL-53		
Cu-BTC		
ZIF-8		



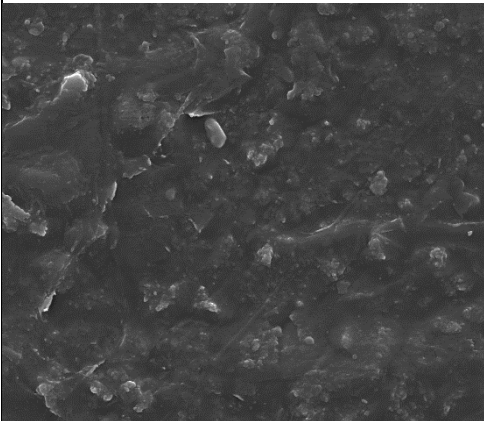
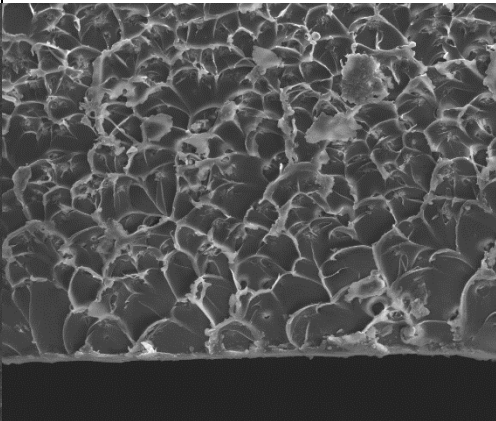
**Tabela 3.2. c)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>], para ampliação de 3.000x e 1.000x, respectivamente.

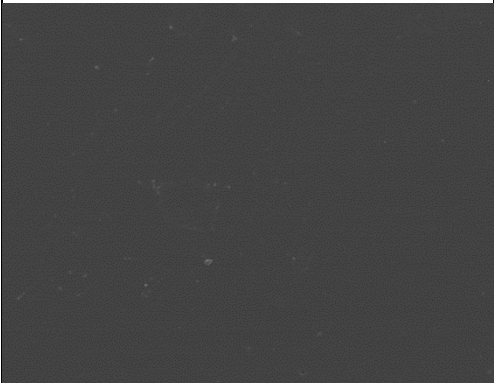
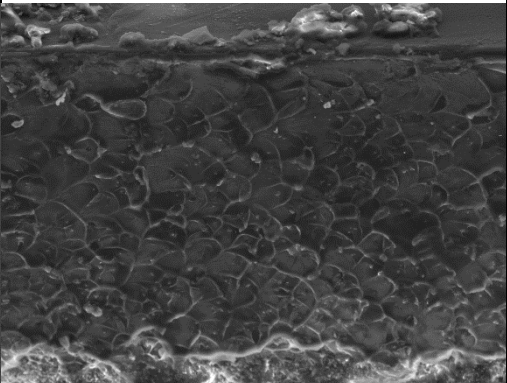
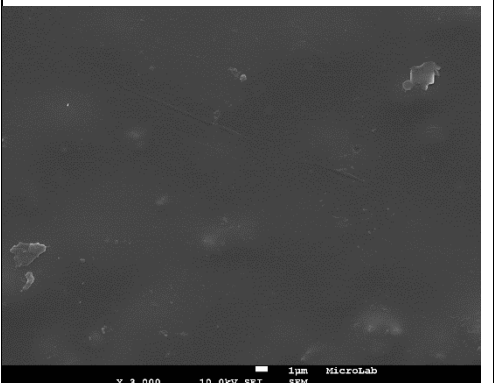
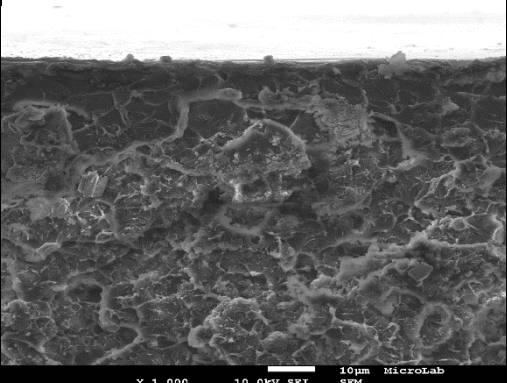
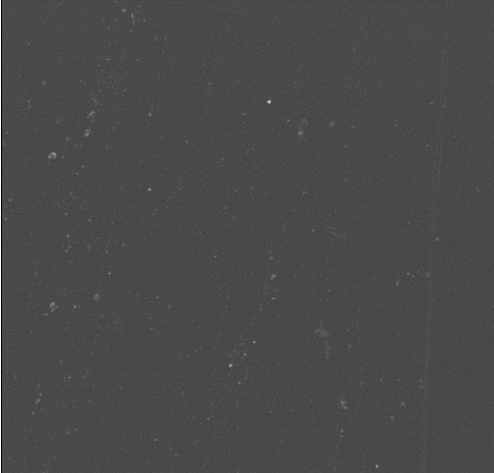
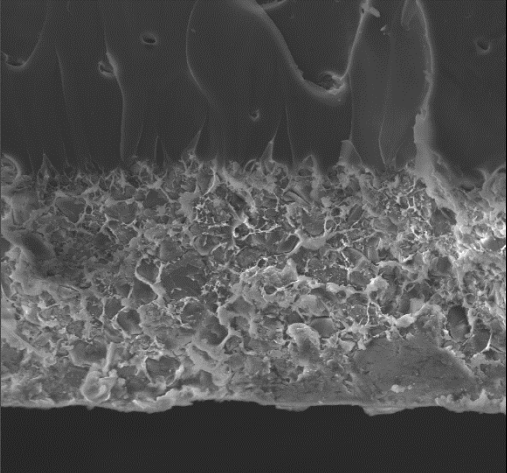


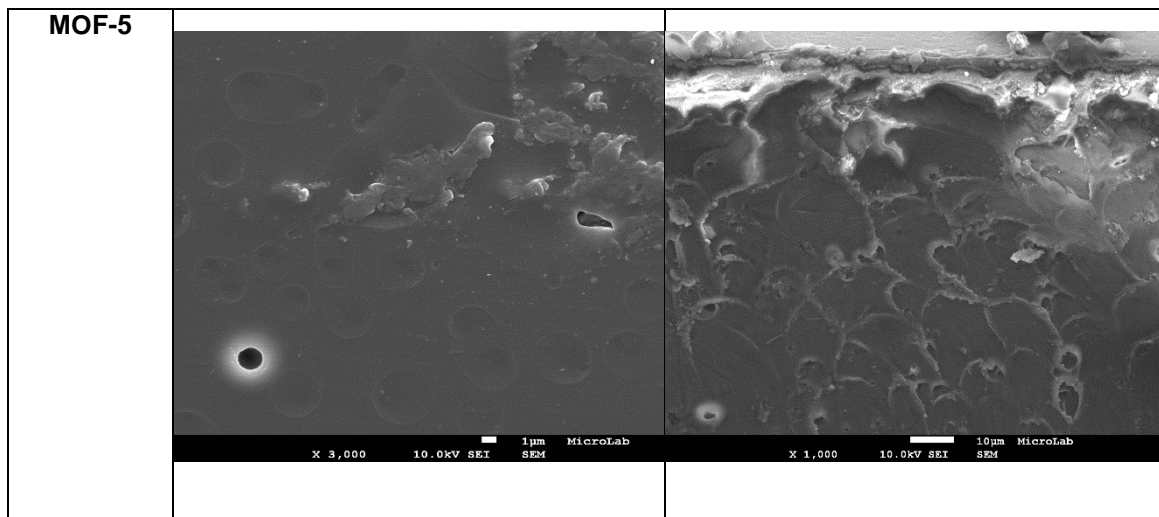




**Tabela 3.2. d)** Imagem SEM da superfície e do corte das membranas do grupo Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF, para ampliação de 3.000x e 1.000x, respectivamente.

	Superfície	Secção
MOF MIL-53	 <p>X 3,000 10.0kV SEI 1µm MicroLab SEM</p>	 <p>X 1,000 10.0kV SEI 10µm MicroLab SEM</p>

<b>Cu-BTC</b>		
<b>ZIF-8</b>		
<b>MOF-199</b>		



Relativamente à superfície, as imagens de SEM das membranas com as diferentes concentrações de MOF e líquido iónico mostram, na sua maioria, homogeneidade, o que indica que há uma boa dispersão do MOF e do líquido iónico pela matriz polimérica da membrana. Pode-se concluir que existe uma boa interação molecular no entanto, por vezes é possível observar cristais ou aglomerados na superfície da membrana.

Para as membranas do grupo Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>] verifica-se a presença de muitos poros o que poderá indicar que a dispersão do líquido iónico na base polimérica ou do próprio solvente usado na preparação das membranas (diclorometano) não é muito bem concretizada.

Relativamente à secção, é possível observar uma fina camada densa, seguida por uma estrutura porosa ao longo da espessura da membrana.

### 3.2. Calometria diferencial de varrimento (DSC)

Como foi mencionado anteriormente, as membranas preparadas foram caracterizadas por DSC, a fim de determinar a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>).

Os termogramas de DSC das membranas estudadas estão representados no [Anexo 7.1](#). Na [Tabela 3.3](#) estão representados os valores de temperatura de transição vítrea que foram possíveis obter para as membranas estudadas. Os resultados obtidos demonstram que T<sub>g</sub> diminui razoavelmente com a incorporação de MOF e líquido iónico em comparação com a Matrimid® puro cujo valor relatado pela literatura é 370 °C [7]. Os valores da T<sub>g</sub> para as MMMs obtidas neste trabalho são muito semelhantes, e pode-se concluir que estas membranas são mais amorfas comparativamente com a Matrimid®. Relativamente às restantes membranas, não foi possível obter os valores de temperatura de transição vítrea nas condições do teste efectuado.

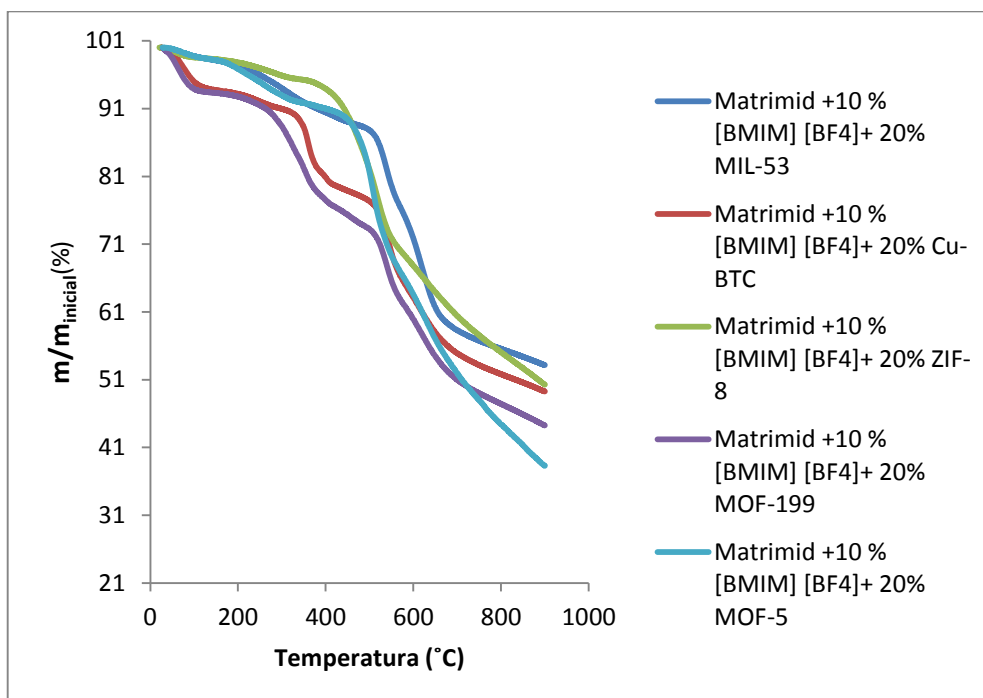
**Tabela 3.3** Temperatura de transição vítrea para as MMMs

Membranas	T <sub>g</sub> (°C)
Matrimid® + 50% [BMIM] [TF <sub>2</sub> N] + 20% MIL-53	121.92
Matrimid® + 50% [BMIM] [TF <sub>2</sub> N] + 20% Cu-BTC	121.23
Matrimid® + 50% [BMIM] [TF <sub>2</sub> N] + 20% ZIF-8	122.03
Matrimid® + 50% [BMIM] [TF <sub>2</sub> N] + 20% MOF-199	121.57
Matrimid® + 5% [BMIM] [BF <sub>4</sub> ]	121.30
Matrimid® + 10% [BMIM] [BF <sub>4</sub> ]	121.41
Matrimid® + 15% [BMIM] [BF <sub>4</sub> ]	121.34
Matrimid® + 80% [BMIM] [TF <sub>2</sub> N] + 10% MOF-5	171.07
Matrimid® + 10% [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] + 20% ZIF-8	121.26



### 3.3. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa das membranas estudadas (perda de massa) é obtida em função da temperatura (T). Na indústria quando se procede à queima de combustíveis fósseis, através da tecnologia de pós-combustão, os gases resultantes da queima, estão a temperaturas muito elevadas. É, portanto necessário, garantir que as membranas conseguem suportar elevadas temperaturas sem que ocorra a sua degradação. Os resultados dos testes estão representados nas **Figura 3.1**.

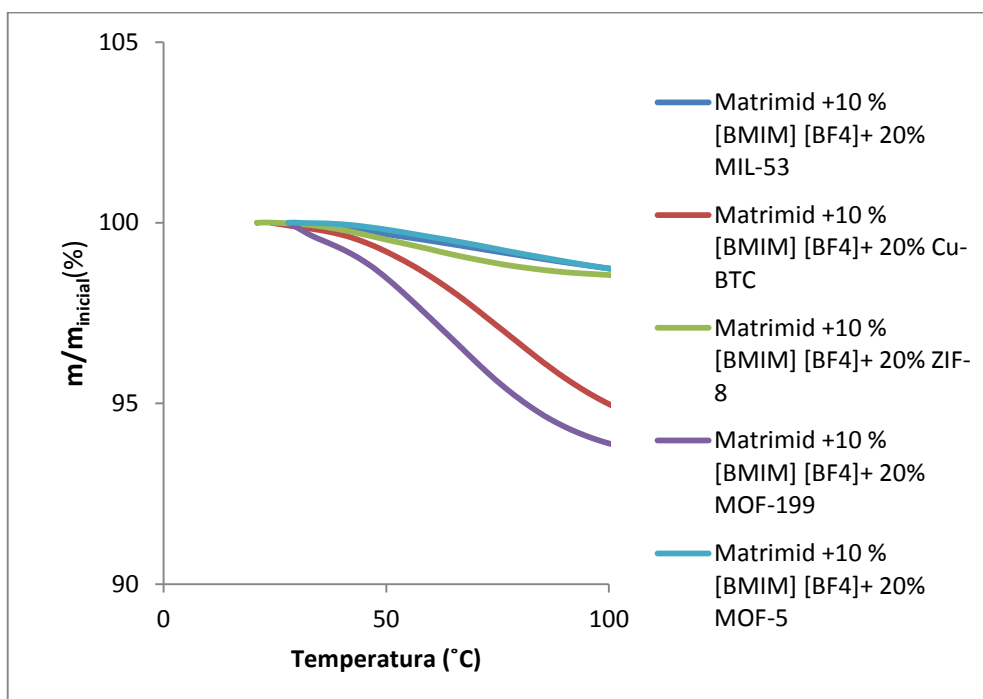


**Figura 3.3.** Percentagem de massa perdida da membrana em relação à massa inicial em função da temperatura.

Pela **Figura 3.3**, é possível observar o resultado de termogravimetria da perda de peso do grupo de membranas Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] +20% MOF tendo em conta o seu peso inicial. Pela análise gráfica, podemos concluir que no geral existe um comportamento semelhante entre todas as membranas. É possível verificar que as membranas com o MOF Cu-BTC e MOF-199 são menos estáveis que as restantes e que a sua perda de massa é ligeiramente superior. A maior percentagem de peso é atingida no intervalo dos 200-600 °C (com excepção do Cu-BTC e MOF-199 que atingem a maior percentagem no intervalo de 200-400°C) verificando-se seguidamente

uma perda acentuada. Este resultado é explicado pela decomposição, em primeiro lugar, do polímero (perto dos 400 °C) e da quebra de ligações entre o MOF, polímero e líquido iônico, bem como ao início da decomposição do Matrimid®.

No **Figura 3.4.** é possível observar com maior detalhe a perda de água presente nos poros da membrana, no intervalo 20-100 °C. Pode-se concluir que esta perda é inferior a 10%.



**Figura 3.4.** Perda de água nas membranas no intervalo (20-100°C).

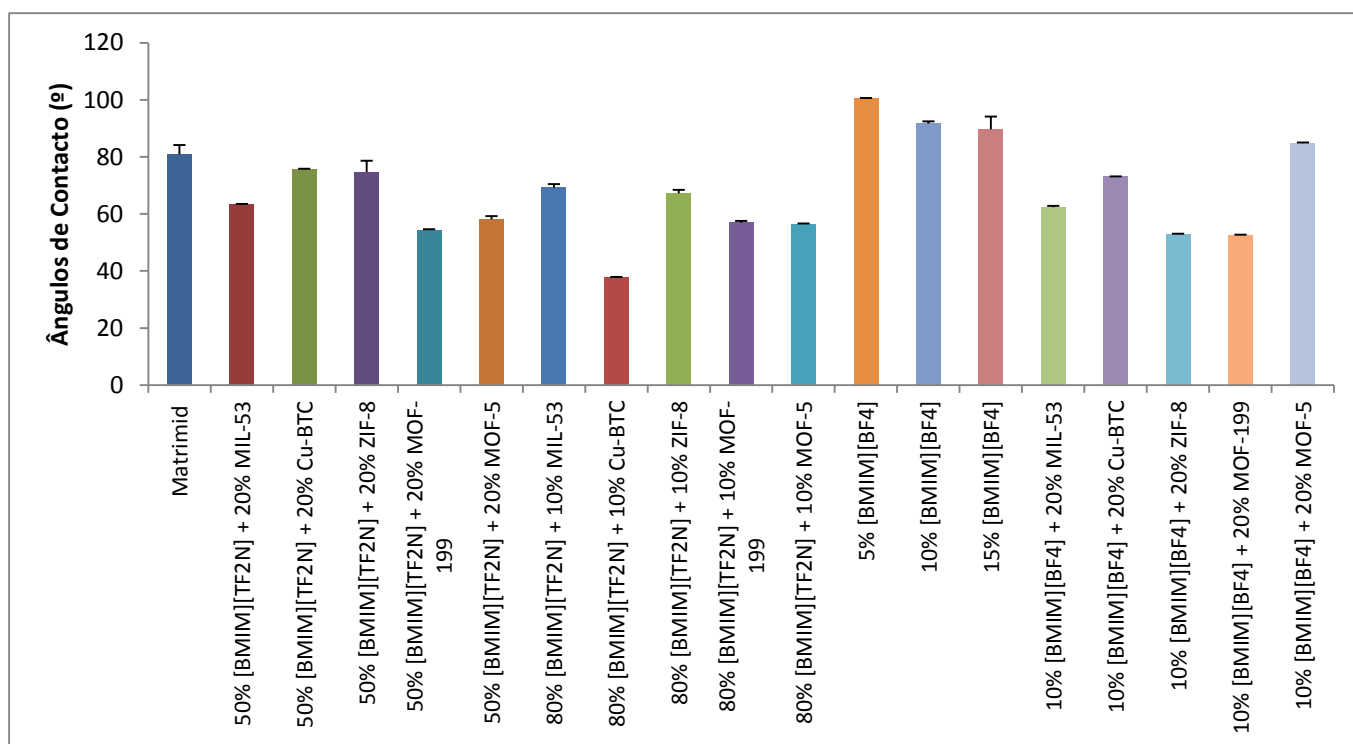
É possível observar que a seguir à perda acentuada perto dos 600 °C, as membranas estabilizam muito ligeiramente. Pode-se igualmente concluir que a membrana com o MOF-5, apesar de ter um comportamento bastante estável, é que a sofre uma perda de peso mais acentuada e que, a membrana com ZIF-8 é a que revela o comportamento mais estável e a menor perda.

Tendo em conta a aplicação pretendida para as MMMs, pode-se concluir que as membranas desenvolvidas neste trabalho são estáveis a temperaturas de 250 °C, tendo uma perda de peso inferior a 10% do seu peso inicial

Não foi possível obter o perfil de variação de massa em função da temperatura para as restantes membranas.

### 3.4. Ângulos de Contacto

As propriedades da superfície de uma membrana oferecem informação sobre a sua hidrofilicidade. Quando se utiliza uma gota de água nas medidas, o ângulo de contacto aumenta com o aumento da hidrofobicidade da superfície o que pode ajudar a melhorar a compreensão da interacção cinética dos gases com a superfície da membrana.



**Figura.3.5.** Ângulos de contacto para diferentes % de MOF e LI incorporados na membrana de Matrimid®.

Analisando os dados do gráfico, para o grupo Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF e Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF, conclui-se que o ângulo de contacto obtido é inferior quando comparado com o polímero Matrimid®. Os resultados indicam que a introdução do MOF e do líquido iónico modificam a superfície da membranas tornando-a mais hidrofílica.

Para as membranas do grupo Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>], a incorporação de líquido iónico fez com que a membrana ficasse mais hidrofóbica quando comparado com a membrana Matrimid®. No entanto, o ângulo de contacto diminui com o aumento da percentagem de incorporação de líquido iónico. Isto significa que a hidrofiliçidade de superfície da membrana aumenta com o aumento da percentagem de líquido.

Para as membranas do grupo Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF, os ângulos de contacto diminuem quando comparado com Matrimid® e Matrimid® com o líquido iónico [BMIMBF<sub>4</sub>], com excepção do MOF-5.

No geral, o grupo que apresentou os ângulos de contacto mais elevados foram as membranas do grupo Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>] e as que apresentaram valores mais baixos foram as Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF.

Para a membrana Matrimid® e para as membranas do grupo Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>], os resultados obtidos estão de acordo com o descrito na literatura, uma vez que era esperado que a hidrofiliçidade aumentasse com o aumento da percentagem de líquido iónico. <sup>[24]</sup>

A interacção de uma molécula apolar como o CO<sub>2</sub> com a membrana aumenta com o aumento da sua hidrofiliçidade. Deste modo, e tendo em conta a aplicação pretendida neste trabalho, estes resultados poderão indicar que o transporte do CO<sub>2</sub> será mais favorecido em membranas mais hidrofílicas, como por exemplo na membrana Matrimid+80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] +10% Cu-BTC.

### 3.5. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de uma membrana são essenciais para garantir uma boa estabilidade mecânica, quando exposta a situações adversas. Das propriedades mecânicas existentes, a membrana foi sujeita a um ensaio de perfuração. Este ensaio é necessário para analisar a força necessária a ser aplicada para perfurar a membrana (teste descrito na [secção 2.2.5](#)). Neste ensaio, a força é aplicada axialmente.



Não foi possível efectuar um teste de tracção porque as membranas são muito rígidas e quebradiças.

O polímero Matrimid®5218 é conhecido pelas suas boas propriedades mecânicas. O objectivo deste teste é verificar se existem alterações quando se adiciona diferentes percentagens de MOF e líquido iónico (Ver gráficos em [Anexo 7.2. – Propriedades Mecânicas](#)).

Com base nas [Equações 2 e 3](#) foi possível determinar a tensão (MPa) e o alongamento (%) na ruptura, respectivamente. Os resultados obtidos estão descritos na [Tabela 3.4.](#), com a espessura de cada membrana (obtido experimentalmente através de três medições e posterior média).

**Tabela 3.4.** Resultados das propriedades mecânicas.

	<b>Espessura média (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Tensão (Mpa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
<b>Matrimid®</b>	60 $\pm$ 5	8.69 $\pm$ 1.22	9.61 $\pm$ 0.61
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MIL-53</b>	280 $\pm$ 20	3.39 $\pm$ 1.04	0.02 $\pm$ 3.9x10 <sup>-3</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20%Cu-BTC</b>	255 $\pm$ 27.6	7.84 $\pm$ 0.82	0.07 $\pm$ 1.29x10 <sup>-2</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20%ZIF-8</b>	220 $\pm$ 26.5	4.41 $\pm$ 0.82	0.03 $\pm$ 5.71x10 <sup>-3</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-199</b>	250 $\pm$ 38.2	3.73 $\pm$ 4.95	0.03 $\pm$ 2.46x10 <sup>-2</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-5</b>	210 $\pm$ 10	12.75 $\pm$ 2.75	0.06 $\pm$ 5.27x10 <sup>-3</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MIL-53</b>	450 $\pm$ 25.2	4.04 $\pm$ 2.02	0.01 $\pm$ 5.27x10 <sup>-3</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% Cu-BTC</b>	320 $\pm$ 37	3.35 $\pm$ 2.11	0.04 $\pm$ 1.64x10 <sup>-2</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8</b>	260 $\pm$ 32.1	5.79 $\pm$ 2.13	0.04 $\pm$ 5.34x10 <sup>-3</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-199</b>	355 $\pm$ 10.4	8.44 $\pm$ 3.14	0.05 $\pm$ 6.29x10 <sup>-3</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-5</b>	420 $\pm$ 10	4.33 $\pm$ 2.06	0.05 $\pm$ 6.29x10 <sup>-3</sup>
<b>5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]</b>	80 $\pm$ 15.3	9.12 $\pm$ 3.03	0.11 $\pm$ 3.4x10 <sup>-2</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]</b>	71 $\pm$ 4.5	4.31 $\pm$ 0.38	0.07 $\pm$ 3.74x10 <sup>-2</sup>
<b>15% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]</b>	62 $\pm$ 2.5	8.18 $\pm$ 2.98	4.24 $\pm$ 2.40
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MIL-53</b>	170 $\pm$ 15,3	2.40 $\pm$ 0,52	0.01 $\pm$ 6.27x10 <sup>-4</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% Cu-BTC</b>	195 $\pm$ 32,8	9.08 $\pm$ 6,10	4.79 $\pm$ 2.73

<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% ZIF-8</b>	165 ± 56,3	4.29 ± 1,21	0.01 ± 2.17x10 <sup>-3</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-199</b>	250 ± 26,5	3.94 ± 2,39	0.01 ± 1.46x10 <sup>-2</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-5</b>	240 ± 40	19.28 ± 0,73	0.08

Pela análise da [Tabela 3.4](#), no geral verifica-se um aumento significativo da espessura da membrana devido à incorporação de MOF e líquido iónico. Para o grupo de membranas Matrimid<sup>®</sup> + 50% LI + 20% MOF verifica-se um aumento da espessura em todas as membranas e um aumento razoável da tensão de ruptura com a incorporação do MOF-5, o que significa que, com esta percentagem deste MOF e LI, a membrana é mais resistente e mais tolerante a pressões elevadas, quando comparado com Matrimid<sup>®</sup>. No entanto, o valor do alongamento é bastante inferior em relação à Matrimid<sup>®</sup>, indicando que a membrana é pouco elástica. De acordo com a literatura, o MOF-5 tem uma grande afinidade com a Matrimid<sup>®</sup> e portanto, as ligações internas são “intensas”, o que faz com que a membrana seja mais resistente.

Para os restantes MOFs, conclui-se que há uma diminuição conjunta da tensão na ruptura e do alongamento da membrana, o que significa que a membrana é menos rígida e flexível e com maior possibilidade de quebra. Portanto, conclui-se que para estas percentagens, as membranas são menos resistentes (com a excepção do MOF-5) e menos elásticas e mais quebradiças. A presença dos cristais na matriz são interpretados como impurezas, que de alguma maneira enfraquecem as ligações internas da Matrimid<sup>®</sup>5218, e posteriormente provocam com maior facilidade a quebra da membrana. Pelo [Anexo 7.2](#), é possível analisar, com maior detalhe, os gráficos da força exercida (N) em função da distância percorrida (mm) pela sonda. É possível verificar, que para determinadas percentagens de MOF o gráfico apresenta mais que um pico de força. Este fenómeno pode ser explicado pela diferença de camadas, que a sonda encontra na distância que percorre ao longo da espessura da membrana, ou seja, a cinética da perfuração será alterada ao longo da espessura da membrana.

Para o grupo de membranas Matrimid<sup>®</sup> + 80% LI + 10% MOF os resultados são idênticos ao grupo anterior. Verifica-se uma diminuição da tensão de ruptura e do alongamento excepto para o MOF-199.

Para o grupo Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>] verifica-se uma diminuição da tensão de ruptura para a percentagem de 10%, um aumento para 5% e uma ligeira diminuição para 15%. Conclui-se que para a percentagem de 5% de LI aumenta a resistência da membrana, no entanto, é pouco elástica e quebradiça. Para a percentagem de 15%, há uma ligeira descida da tensão de ruptura em relação à Matrimid®, no entanto, esta membrana é bastante mais elástica do que as das restantes percentagens apesar de, mesmo assim, ser inferior à Matrimid®.

Para o grupo Matrimid® + 10% LI + 20% MOF verifica-se um grande aumento da tensão de ruptura para o caso do MOF-5 no entanto, o valor do alongamento é bastante inferior, concluindo-se que a membrana é pouco flexível mas muito resistente.

Comparando os diferentes grupos de membranas numa perspectiva geral, conclui-se que a incorporação do MOF-5 com o líquido iónico [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] aumenta consideravelmente a tensão de ruptura mas no entanto, a membrana é muito pouco elástica. Portanto, muito resistente mas pouco flexível. Os valores mais baixos, para os grupos que contém MOF e líquido iónico são atribuídos no geral ao MIL-53 o que dá para concluir que a interacção entre este MOF e a Matrimid® não é tão bem conseguida como para os outros MOFs.

Em conclusão ao teste de perfuração verificou-se que a impregnação do MOF e líquidos iónicos no polímero, pode tornar-se uma desvantagem no que diz respeito às propriedades mecânicas da membrana, mais precisamente na elasticidade e na flexibilidade da mesma, como já foi descrito anteriormente na literatura. <sup>[7]</sup>

### 3.6. Permeação Gasosa

O grande desafio na elaboração destas membranas é torná-las viáveis no processo de captura de CO<sub>2</sub> de pós-combustão. A grande dificuldade está em fabricar uma membrana que cumpra o compromisso requerido entre permeabilidade e selectividade, de forma a superar os materiais já existentes. De acordo com os dados da literatura sobre cada um dos compostos individualmente, as membranas de matriz mista com o Matrimid®5218 (polímero), com os MOF's e LIs utilizados neste estudo, demonstram ser promissoras nesta área devido à sua elevada afinidade ao CO<sub>2</sub>, pelo

tamanho bem definido dos poros deste MOF e pela elevada solubilidade do CO<sub>2</sub> nestes líquidos iónicos. De modo a analisar a permeabilidade e selectividade da membrana ao CO<sub>2</sub>, foram efectuados ensaios de permeação gasosa de dois gases distintos, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, à temperatura de 30 °C.

A permeabilidade foi determinada pela [Equação 4](#) como se encontra descrito na [secção 2.2.2.6](#). Os ensaios de permeação foram efectuados em primeiro lugar ao N<sub>2</sub> e posteriormente ao CO<sub>2</sub>. A média de tempo que as membranas tiveram a permear, foi semelhante em todos os ensaios. No [Anexo 7.3](#), encontra-se um exemplo de um gráfico obtido num ensaio de permeação e respectivo cálculo da permeabilidade.

**Tabela 3.5. a)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

	<b>P<sub>N2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>P<sub>CO2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Matrimid®</b>	3.67x10 <sup>-13</sup>	5.02x10 <sup>-12</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MIL-53</b>	3.00x10 <sup>-11</sup>	3.00x10 <sup>-11</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% Cu-BTC</b>	6.00x10 <sup>-10</sup>	1.00x10 <sup>-9</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20%ZIF-8</b>	5.00x10 <sup>-12</sup>	9.00x10 <sup>-12</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-199</b>	2.00x10 <sup>-11</sup>	4.00x10 <sup>-11</sup>
<b>50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-5</b>	7.00x10 <sup>-10</sup>	6.00x10 <sup>-10</sup>

Importa mencionar que os resultados obtidos neste trabalho relativamente à membrana de Matrimid® estão de acordo com a literatura. Verifica-se que a permeabilidade ao N<sub>2</sub> e ao CO<sub>2</sub> das membranas de Matrimid® com 50% de [BMIM][TF<sub>2</sub>N] e 20% MOF é superior quando comparado com o polímero puro. Para todas as membranas testadas, a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> é superior à permeabilidade ao N<sub>2</sub>, com excepção da membrana Matrimid® com 50% de [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] e 20% MOF-5 em que os valores de permeabilidade são muito semelhantes.

**Tabela 3.5.b)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

	<b>P<sub>N2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>P<sub>CO2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Matrimid®</b>	3.67x10 <sup>-13</sup>	5.02x10 <sup>-12</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MIL-53</b>	7.00x10 <sup>-10</sup>	3.00x10 <sup>-11</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% Cu-BTC</b>	4.00x10 <sup>-12</sup>	2.00x10 <sup>-11</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8</b>	3.00x10 <sup>-8</sup>	4.00x10 <sup>-6</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-199</b>	1.00x10 <sup>-12</sup>	4.00x10 <sup>-11</sup>
<b>80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-5</b>	2.00x10 <sup>-11</sup>	4.00x10 <sup>-11</sup>

Relativamente ao grupo de membranas Matrimid® com 80% de [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] e 10% MOF, foi observado um comportamento indêntico ao mencionado anteriormente. Os resultados de permeação para este conjunto de membranas são bastante superiores ao do grupo anterior e todas as membranas apresentam resultados de permeabilidade ao CO<sub>2</sub> superiores à Matrimid®, com destaque para Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8 que apresenta uma performance notável de 4x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s comparativamente à Matrimid (5,02x10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>/s).

**Tabela 3.5. c)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid® + % [BMIM] [BF<sub>4</sub>] relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

	<b>P<sub>N2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>P<sub>CO2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Matrimid</b>	3.67x10 <sup>-13</sup>	5.02x10 <sup>-12</sup>
<b>Matrimid + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]</b>	4.00x10 <sup>-13</sup>	6.00x10 <sup>-12</sup>
<b>Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]</b>	4.00x10 <sup>-13</sup>	1.00x10 <sup>-11</sup>
<b>Matrimid + 15% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]</b>	2.00x10 <sup>-12</sup>	4.00x10 <sup>-12</sup>

Neste grupo é possível constatar que que todas as membranas são mais permeáveis ao CO<sub>2</sub> do que ao N<sub>2</sub> e que Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>], com o valor de 1x10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>/s, alcança um resultado superior à Matrimid® 3.67x10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/s. Para as restantes membranas, os valores são bastante semelhantes aos da Matrimid®. É importante referir que os resultados de permeação obtidos podem não serem válidos uma vez que, através das imagens SEM, foi possível verificar que estas membranas têm muitos poros.

**Tabela 3.5.d)** Resultados da permeabilidade Matrimid®5218 e do grupo de membranas Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 10% MOF relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub> a 30 °C.

	<b>P<sub>N2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>P<sub>CO2</sub> (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Matrimid®</b>	3.67x10 <sup>-13</sup>	5.02x10 <sup>-12</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MIL-53</b>	-	5.00x10 <sup>-12</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% Cu-BTC</b>	1.00x10 <sup>-10</sup>	9.00x10 <sup>-11</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% ZIF-8</b>	-	-
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-199</b>	1.00x10 <sup>-9</sup>	2.00x10 <sup>-9</sup>
<b>10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-5</b>	3.00x10 <sup>-11</sup>	1.00x10 <sup>-11</sup>

Para o último grupo de membranas, não foi possível calcular os valores de permeabilidade para o N<sub>2</sub> para Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MIL-53 e os valores de permeabilidade de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> para Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-5 uma vez que as membranas eram muito quebradiças e quebravam durante os ensaios, sendo impossível registar valores credíveis. Todas as restantes membranas apresentam permeabilidades ao CO<sub>2</sub> superiores à Matrimid® e, no geral, são mais permeáveis ao CO<sub>2</sub> do que ao N<sub>2</sub>. Destaca-se Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-199 com uma permeabilidade ao CO<sub>2</sub> de  $2 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s.

Comparando todos os grupos globalmente, é possível afirmar que houve melhorias na permeabilidade ao CO<sub>2</sub> com a incorporação de MOF e líquido iónico. Independentemente da % de MOF incorporada, verificou-se que Matrimid + % LI + ZIF-8 apresentou os melhores resultados de permeabilidade ao CO<sub>2</sub> em quase todos grupos enquanto que Matrimid + % LI + MIL-53 aparentemente apresenta os resultados menos favoráveis. Para o MOF ZIF-8, comparando as diferenças do líquido iónico utilizado, aparentemente o MOF ZIF-8 terá uma maior afinidade com o [BMIM] [TF<sub>2</sub>N], apesar não ter sido possível concluir os ensaios de permeabilidade mas, de acordo com a literatura, o [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] apresenta resultados de permeabilidade e selectividade ao CO<sub>2</sub> superiores ao [BMIM] [BF<sub>4</sub>]. <sup>[28]</sup>

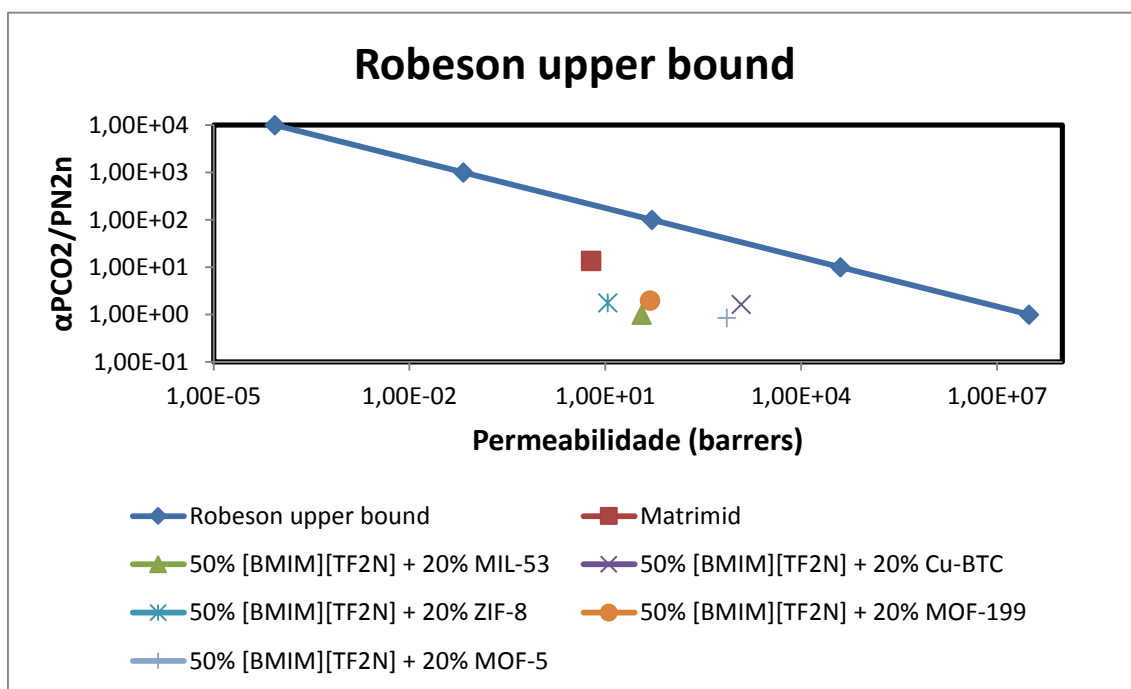
Para além da permeabilidade, há outro parâmetro de igual importância, a selectividade ( $\alpha_{A/B}$ ). Este foi determinado pela [Equação 6](#) como descrito na [secção 2.2.2.6](#). Os resultados encontram-se representados no [Anexo 7.3](#). O valor da selectividade obtido para a membrana com Matrimid®5218, é quase metade do valor encontrado na literatura ( $\alpha_{CO_2/N_2} = 21$ ). O valor da selectividade obtido neste estudo é  $\alpha_{CO_2/N_2} = 14$ .

Numa perspectiva global, é possível concluir que não houve grandes melhorias relativamente à selectividade das membranas com excepção da clara melhoria para a membrana de Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8 ( $\alpha_{CO_2/N_2} = 133$ ) e para Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-199 ( $\alpha_{CO_2/N_2} = 40$ ) e umas ligeiras melhorias para a Matrimid® + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] ( $\alpha_{CO_2/N_2} = 15$ ) e Matrimid + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] ( $\alpha_{CO_2/N_2} = 25$ ). Relativamente às restantes membranas, todas apresentaram valores de selectividade muito inferiores à Matrimid.

Tendo em conta os parâmetros de permeabilidade e selectividade obtidos experimentalmente, podemos representá-los com a recta de Robeson, como representado na **Figura 3.6**.

A “Robeson upper bound” foi criada com o intuito de relacionar dois parâmetros importantes na separação gasosa através de membranas: a permeabilidade e a selectividade. [28] Dos estudos realizados, na sua maior parte, indicam pontos experimentais abaixo da recta de Robeson.

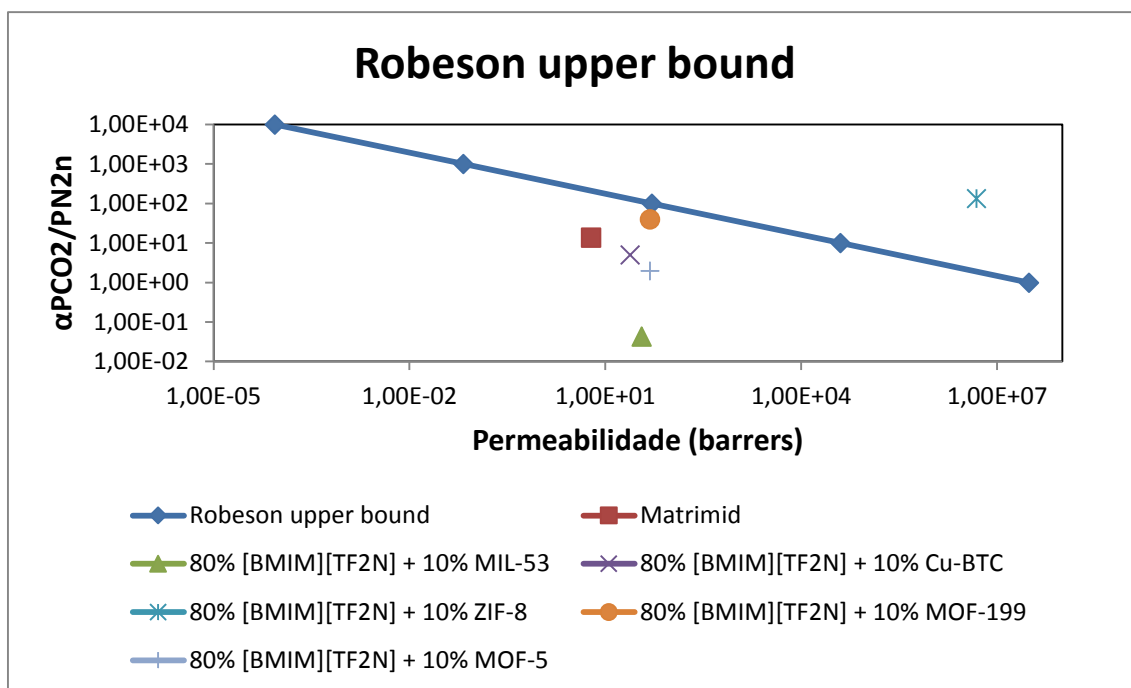
De modo a facilitar a observação e análise dos resultados, encontram-se representados os gráficos separados de acordo com cada grupo de membranas.



**Figura 3.6. a)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo **Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF**.

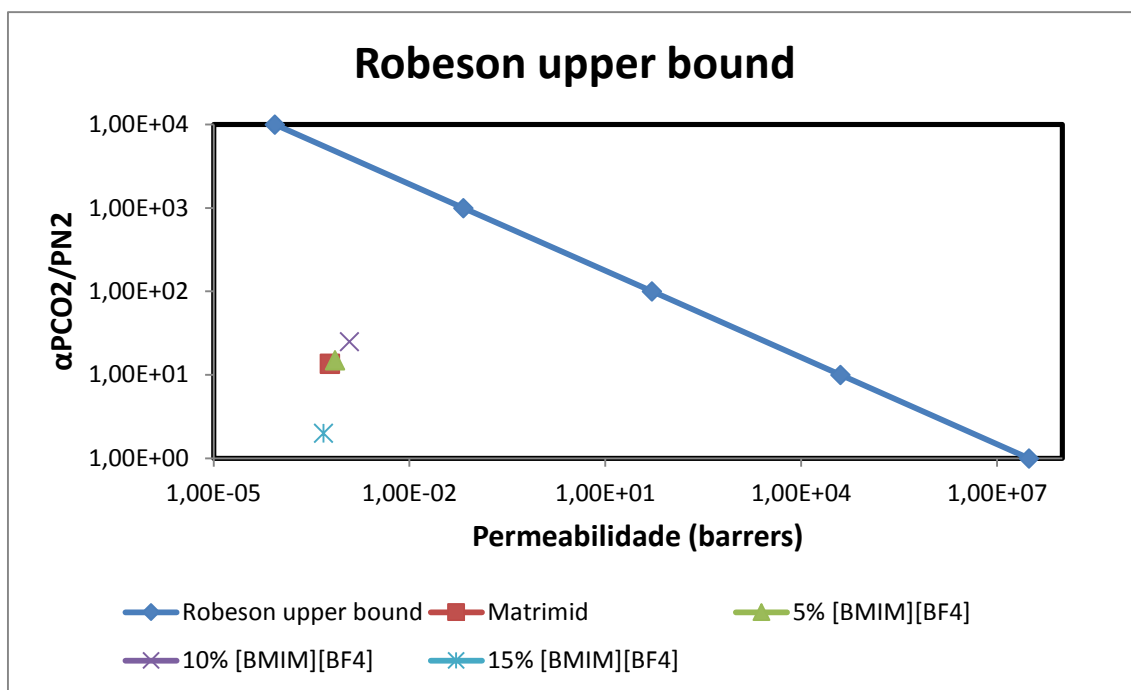
Este grupo de membranas apresenta uma performance muito pouco satisfatória uma vez que se encontram muito abaixo da recta limite de Robeson.





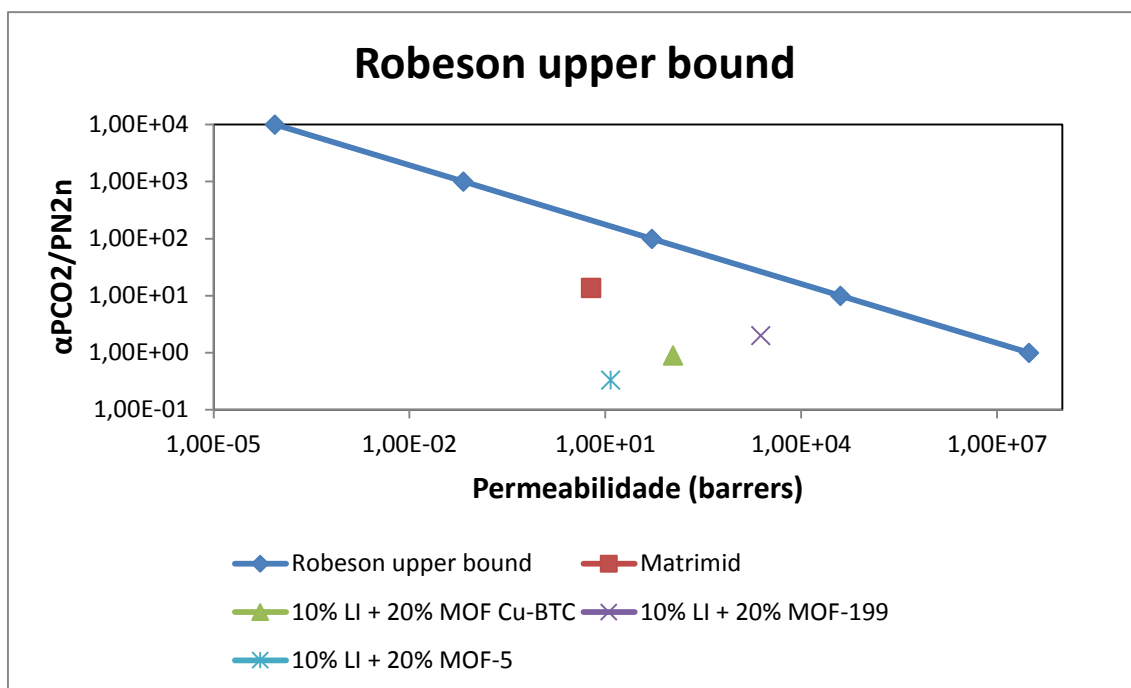
**Figura 3.6.b)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo **Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF**.

Neste grupo de membranas há uma notável melhoria relativamente ao grupo anterior, apesar de, muitos dos resultados se encontrarem bastante abaixo da recta limite de Robeson. No entanto, a Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-199 apresenta uma performance superior à Matrimid® enquanto que Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8 apresenta um resultado excepcional ao conseguir superar este limite.



**Figura 3.6.c)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo **Matrimid® + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]**.

Relativamente a este grupo de membranas, não existem resultados que ultrapassem o limite de Robeson. No entanto, a membrana Matrimid® + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] tem um desempenho muito idêntico à Matrimid® e a Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] ultrapassa-a.



**Figura 3.6.d)** Gráfico de Robeson upper bound para as membranas do grupo Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 10% MOF.

Por último, neste grupo os resultados são bastante inferiores ao limite de Robeson. No entanto, destaca-se que, novamente, o melhor desempenho é para a membrana Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-199 e o pior para Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-5. Se tivesse sido possível obter a permeabilidade para o caso do ZIF-8, seria de esperar que este apresentasse o melhor resultado uma vez que se tem verificado esta tendência ao longo dos grupos.

Pode-se igualmente concluir que, de acordo com a literatura, apesar de o MOF-5 apresentar uma forte interacção com a Matrimid e ter uma elevada área superficial e porosidade [22], muito provavelmente, não existe uma boa interacção com os líquidos iónicos utilizados neste estudo.

## 4. Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objectivo o desenvolvimento de novas membranas com MOF's e líquidos iónicos para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub> que provêm de correntes resultantes da pós-combustão de combustíveis fósseis. Com a preparação de diferentes grupos de membranas com a incorporação de percentagens diferentes de líquidos iónicos e MOFs, foi possível averiguar a viabilidade ou não deste tipo de membranas na captura de CO<sub>2</sub>.

A incorporação de MOF e líquido iónico na matriz polimérica traduziu-se, no geral, numa boa dispersão molecular apesar de em algumas situações a sua morfologia ter sido afectada devido à formação de aglomerados na superfície da matriz polimérica e de formação de poros.

No caso do DSC, a incorporação de MOF e líquido iónico torna as membranas mais amorfas comparativamente à Matrimid® 5218.

Na análise por termogravimetria, concluiu-se que a impregnação do MIL-101 na membrana aumenta a perda de peso da membrana com o aumento da temperatura. Em conclusão, em termos de perda de peso, as membranas aparentam pior estabilidade térmica, quando comparadas com a membrana de Matrimid®5218, mas são relativamente estáveis na gama de temperatura de interesse.

Com os testes para os ângulos de contacto, os resultados poderão indicar que o transporte do CO<sub>2</sub> será mais favorecido em membranas mais hidrofílicas, como por exemplo na membrana Matrimid® + 80% [BMIM] [Tf<sub>2</sub>N] + 10% Cu-BTC.

Relativamente às propriedades mecânicas deste tipo de membranas, observou-se, com ensaios de perfuração, que as membranas são bastante rígidas e com fraco alongamento e quebradiças e muito pouco elásticas.

Os ensaios de permeação gasosa demonstram que as membranas são mais permeáveis ao CO<sub>2</sub> do que ao N<sub>2</sub>. Nenhum grupo de membranas apresentou resultados particularmente encorajadores, com excepção do grupo da membrana Matrimid + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8 que apresentou um excelente resultado de permeação e selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Com este estudo experimental podemos concluir que a impregnação de MOF e líquido na matriz polimérica Matrimid®5218 pode ser vantajosa para a melhoria da permeação ao CO<sub>2</sub>.

## 5. Trabalho Futuro

Com a elaboração deste trabalho experimental, ficaram algumas perguntas por responder no entanto, ofereceu uma boa visão global das modificações da morfologia da membrana, resistência e permeação. O propósito desta tese era estudar o comportamento de membranas híbridas contendo Matrimid®5218 e diferentes concentrações MOF e líquido e iónico. De seguida são efectuadas algumas sugestões para trabalho futuro, para melhorar o estudo desenvolvido:

- a) Escolher líquidos iónicos semelhantes aos utilizados neste estudo mas com uma cadeia e anião/catião diferente para comparar a influência de cada um.
- b) Apostar especialmente no MOF ZIF-8 uma vez que foi o que na generalidade alcançou melhores resultados em todos os testes (especialmente na permeação). Testar mais percentagens deste MOF (25%, 30%, 40%, 50%, 60, 80%).
- c) Estudar processos de separação, utilizando diferentes misturas binárias, como por exemplo: CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



## 6. Bibliografia

- [1] Lingyun Zhoua, Jing Fan, Xiaomin Shang, Jianji Wang, *Solubilities of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium heptafluorobutyrat*, J. Chem. Thermodynamics, 2012, 59, 28-34
- [2] Naiying Du, Ho Bum Park, Mauro M. Dal-Cina, Michael D. Guiver, *Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO<sub>2</sub> separations*, Energy & Environmental Science, 2012, 5(6), 7306-7322
- [3] Mahinder Ramdin, Theodoor Willem De Loos, Thijs J. H. Vlugt, *State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(24), 8149-8177
- [4] Kay Damen, Martijn van Troost, Andre Faaij, Wim Turkenburg, *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies*, Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32(2), 215-246
- [5] Tim C. Merkel, Haiqing Lin, Xiaotong Wei, Richard Baker, *Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes*, Journal of Membrane Science, 2010, 359(1-2), 126-139
- [6] Tim C. Merkel, Meijuan Zhou, Richard W. Baker, *Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant*, Journal of Membrane Science, 2012, 389, 441-450
- [7] Subhankar Basu, Angels Cano-Odena, Ivo F.J. Vankelecom, *MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations*, Separation and Purification Technology, 2011, 81(1), 31-40
- [8] [http://www.co2captureproject.org/pdfs/3\\_basic\\_methods\\_gas\\_separation.pdf](http://www.co2captureproject.org/pdfs/3_basic_methods_gas_separation.pdf)  
(Último acesso a 14-10-2013)



- [9] Tai-Shung Chung, Lan Ying Jianga, Yi Li, Santi Kulprathipanja, *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation*, Progress in Polymer Science, 2007, 32, 483-507
- [10] [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view) (Último acesso a 14-10-2013)
- [11] Clem E. Powell, Greg G. Qiao, *Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*, Journal of Membrane Science, 2006, 279(1-2), 1-49
- [12] J. Franz, V. Scherer, *An evaluation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> selective polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation in IGCC processes*, Journal of Membrane Science, 2010, 359(1-2), 173-183
- [13] Beatriz Zornoza, Carlos Tellez, Joaquin Coronas, Jorge Gascon, Freek Kapteijn, *Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential*, Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 166, 67-78
- [14] M.A. Aroon, A.F. Ismailb, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review*, Separation and Purification Technology, 2010, 75(3), 229-242
- [15] Lloyd M. Robeson, *The upper bound revisited*, Journal of Membrane Science, 2008, **320** (1-7): p.390-400, 320(1-2)
- [16] Krishna M. Gupta, Yifei Chen, Zhongqiao Hu and Jianwen Jiang, *Metal-organic framework supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> capture: anion effect*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(16), 5785-5794
- [17] Harold B. Tanh Jeazet, Claudia Staudt, Christoph Janiak, *Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation*, Dalton Transactions, 2012, 41(46), 14003-27

- [18] Beatriz Zornoza, Carlos Tellez, Joaquin Coronas, Jorge Gascon, Freek Kapteijn, *Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential*, Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 166, 67-78
- [19] Mary Katharine Barillas, Robert M. Enicka, Michael O'Brien, Robert Perry, David R. Luebkea, Bryan D. Morreale, *The CO<sub>2</sub> permeability and mixed gas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selectivity of membranes composed of CO<sub>2</sub>-philic polymers*, Journal of Membrane Science, 2011, 372(1-2), 29-39
- [20] Jiangkun Xie, Naiqiang Yan, Zan Qu, Shijian Yang, *Synthesis, characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO<sub>2</sub> adsorbent from flue gas*, Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(4), 640-644
- [21] Ying Dai, J.R. Johnson, Oguz Karvan, David S. Sholl, W.J. Koros, *Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations*, Journal of Membrane Science, 2012, 401-402, 76-82
- [22] Edson V. Perez, Kenneth J. Balkus Jr., John P. Ferraris, Inga H. Musselman, *Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations*, Journal of Membrane Science, 2009, 328(1-2), 165-173
- [23] Cesar Cadena, Jennifer L. Anthony, Jindal K. Shah, Timothy I. Morrow, Joan F. Brennecke, and Edward J. Maginn, *Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?*, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(16), 5300-8
- [24] Liliana C. Tomé, David Mecerreyes, Carmen S.R. Freir, Luís Paulo N. Rebelo, Isabel M. Marrucho, *Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquid materials: New perspectives for CO<sub>2</sub> separation membranes*, Journal of Membrane Science, 2013, 428, 260-266
- [25]<http://www.omicsonline.org/2155-9589/2155-9589-2-e110.digital/2155-9589-2-e110.html> (Último acesso a 14-10-2013)

- [27] Master Thesis: Nayan Nagesh Nayak, *Development of Mixed Matrix Membranes with Metal-Organic Frameworks and Ionic Liquids for biogas upgrading*, 2013
- [27] Colin A. Scholes, Clare J. Anderson, Geoff W. Stevens, Sandra E. Kentish, *Membrane gas separation physical solvent absorption combined plant simulations for pre-combustion capture*, Energy Procedia, 2013, 37, 1039-1049
- [28] Neves, L. a., Crespo, J. G., & Coelho, I. M, *Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes*, Journal of Membrane Science, 2010, 357(1-2), 160–170.

## 7. Anexos

### 7.1. Calometria diferencial de varrimento (DSC)

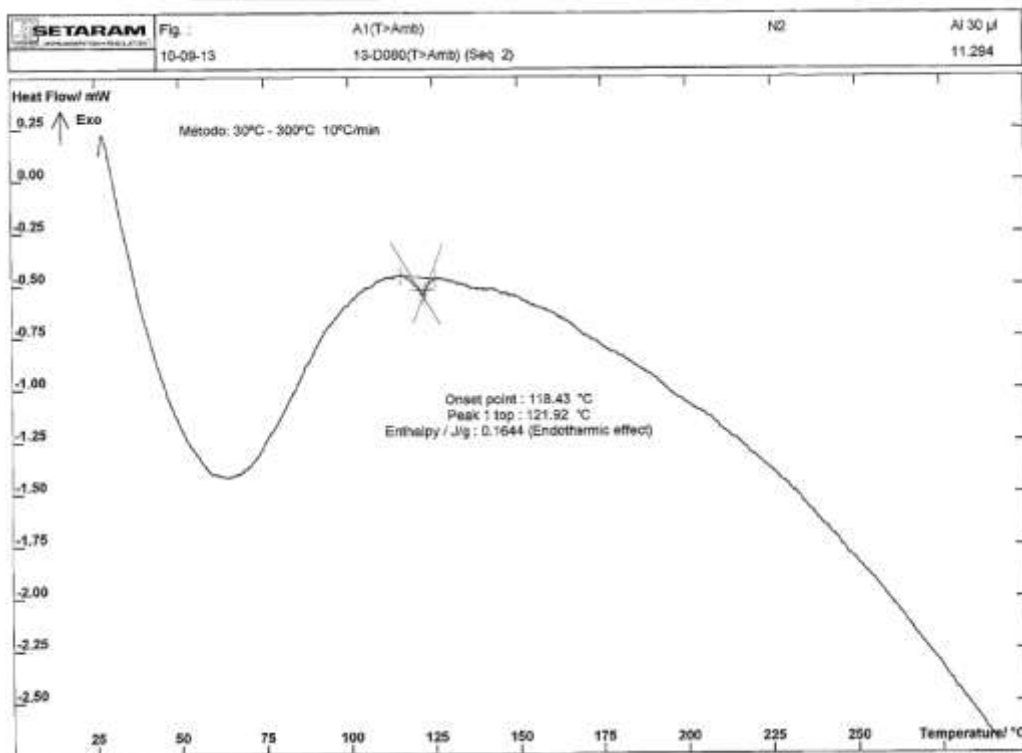


Figura 7.1. a) Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MIL-53.

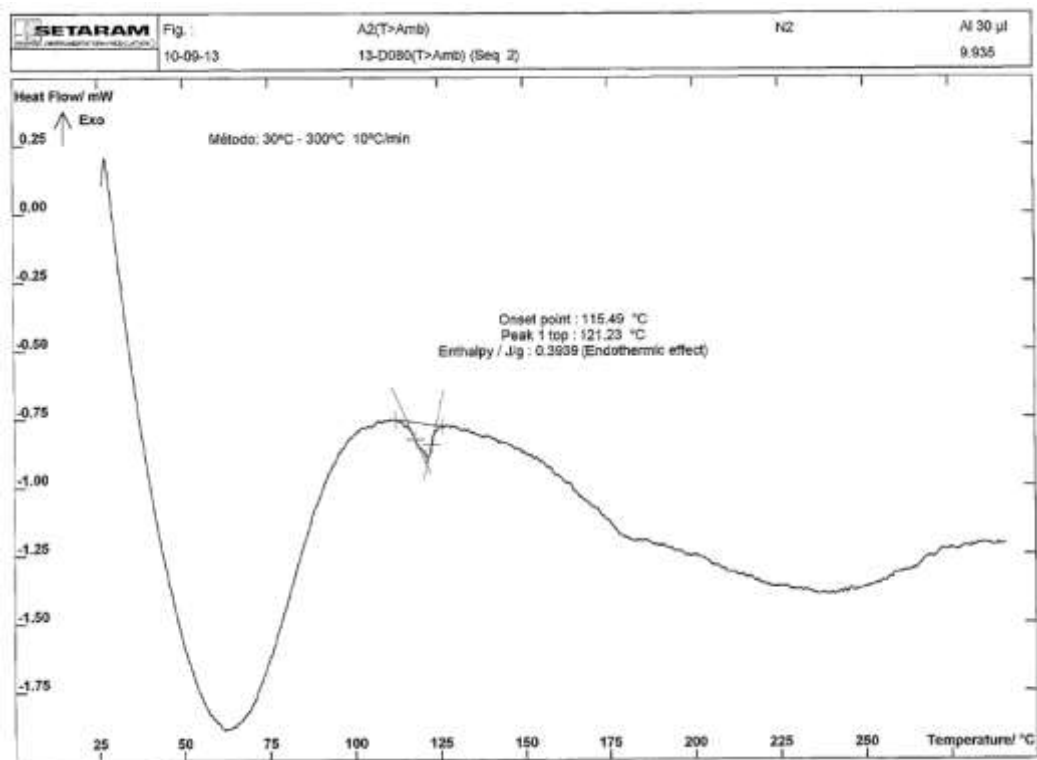


Figura 7.1.b) Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% Cu-BTC.

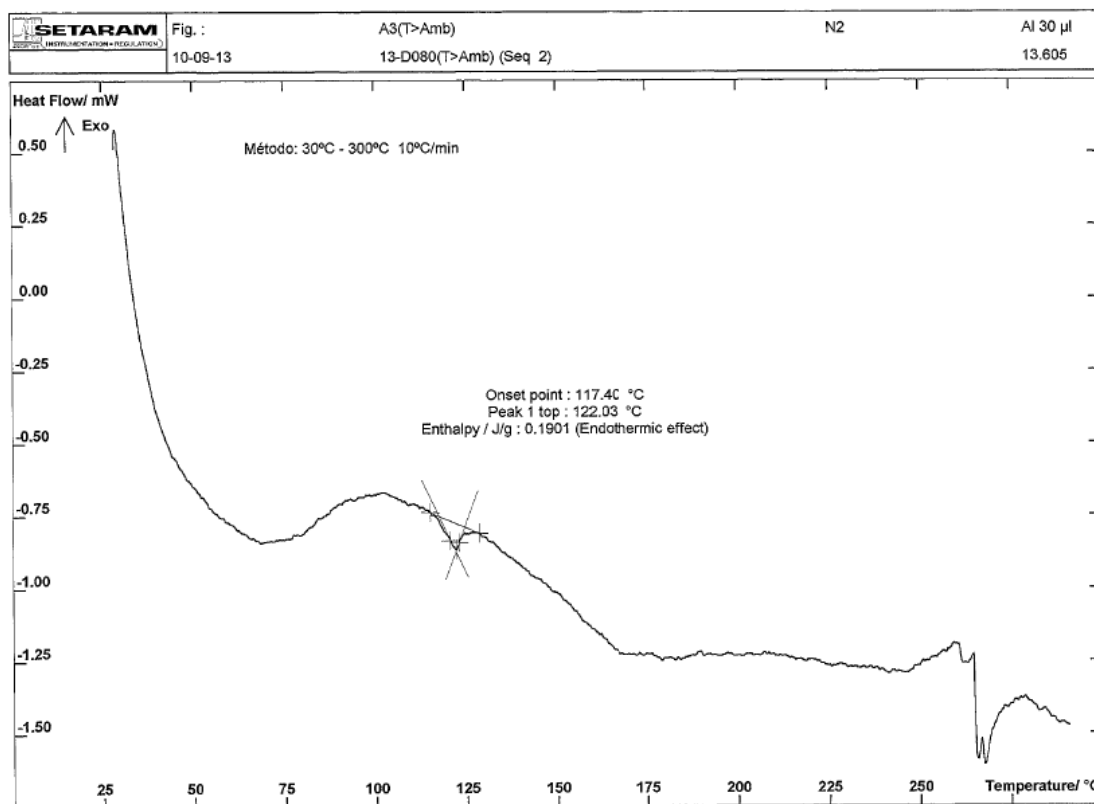


Figura 7.1c) Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% ZIF-8.

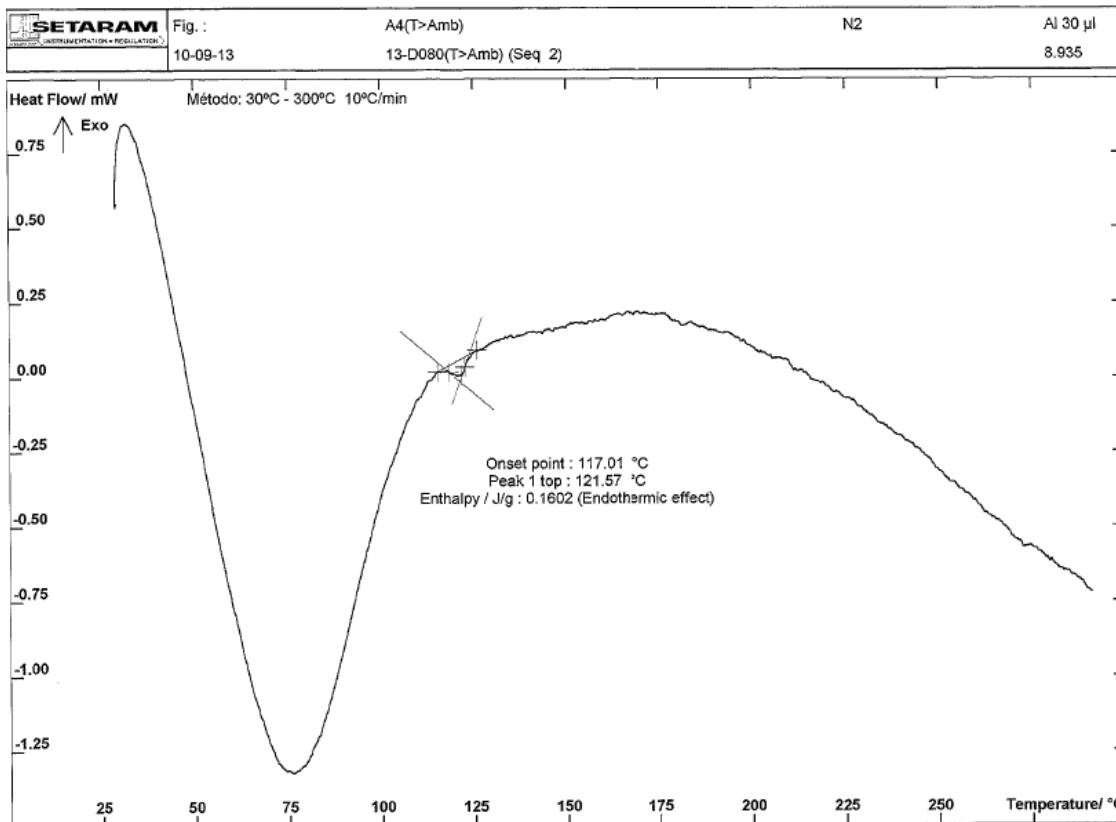


Figura 7.1d) Termograma da Membrana Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-199.

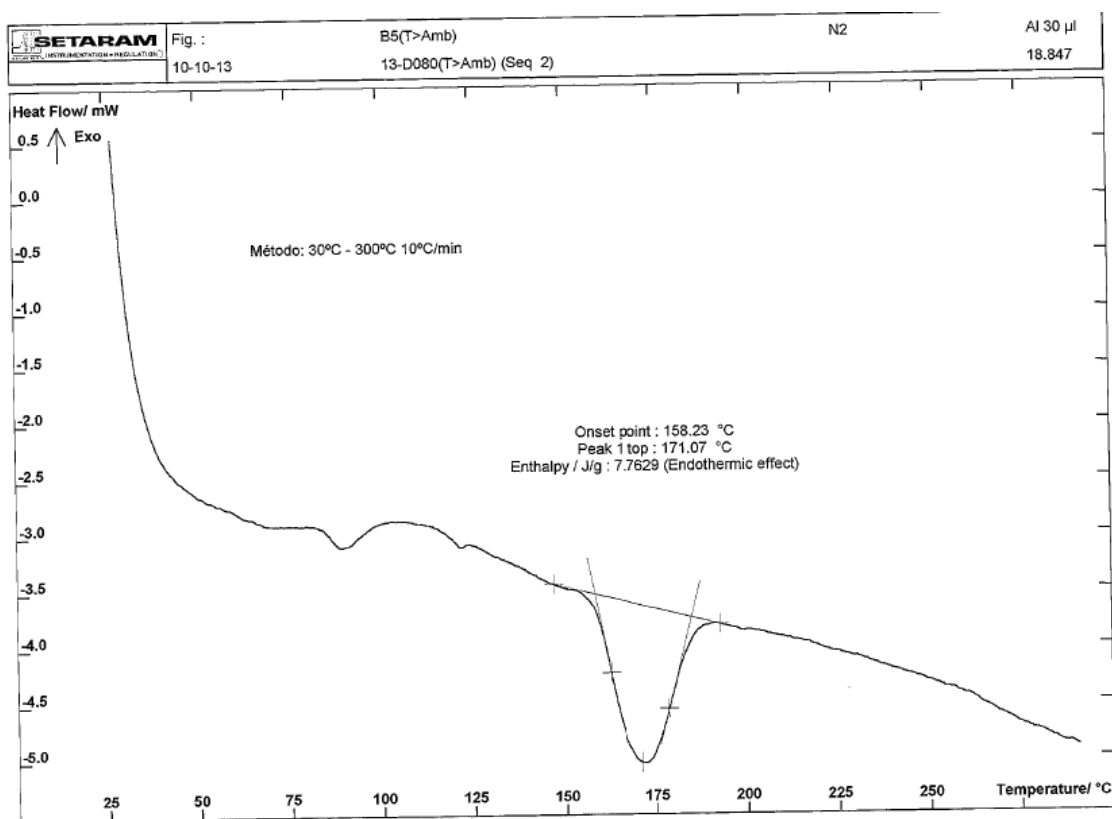


Figura 7.1.e) Termograma da Membrana Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-5.

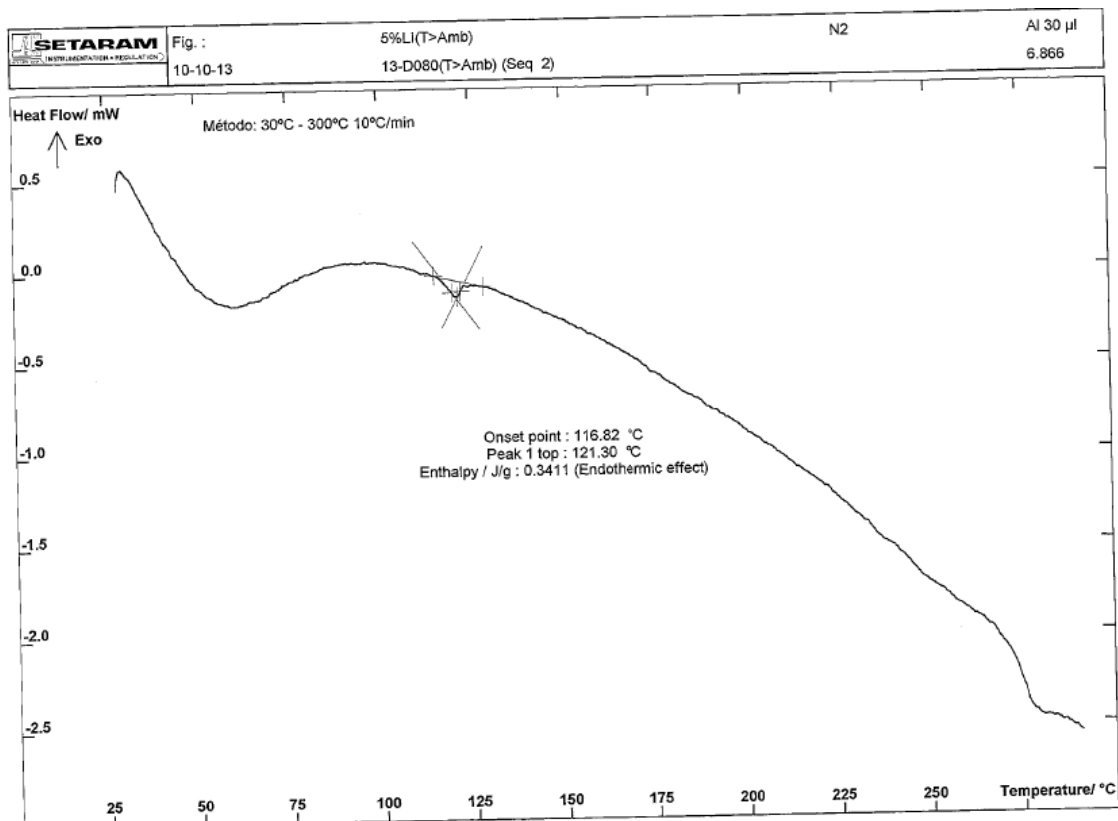


Figura 7.1.f) Termograma da Membrana Matrimid® + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

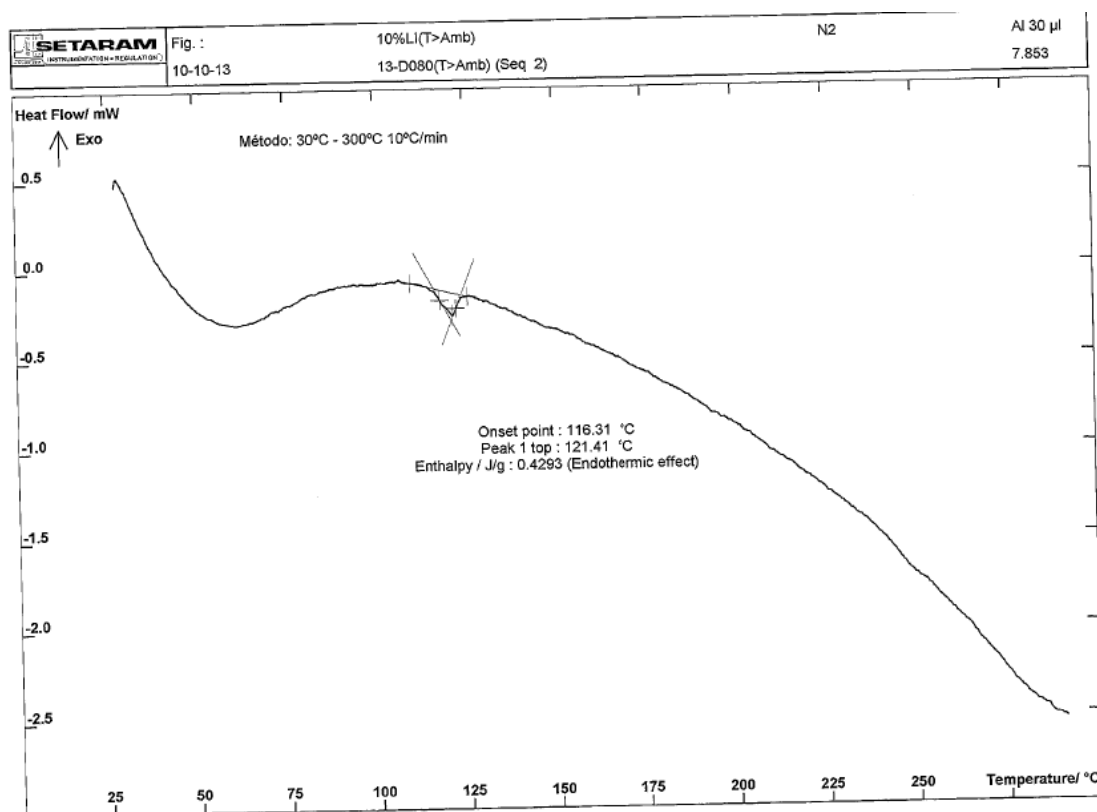


Figura 7.1.g) Termograma da Membrana Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

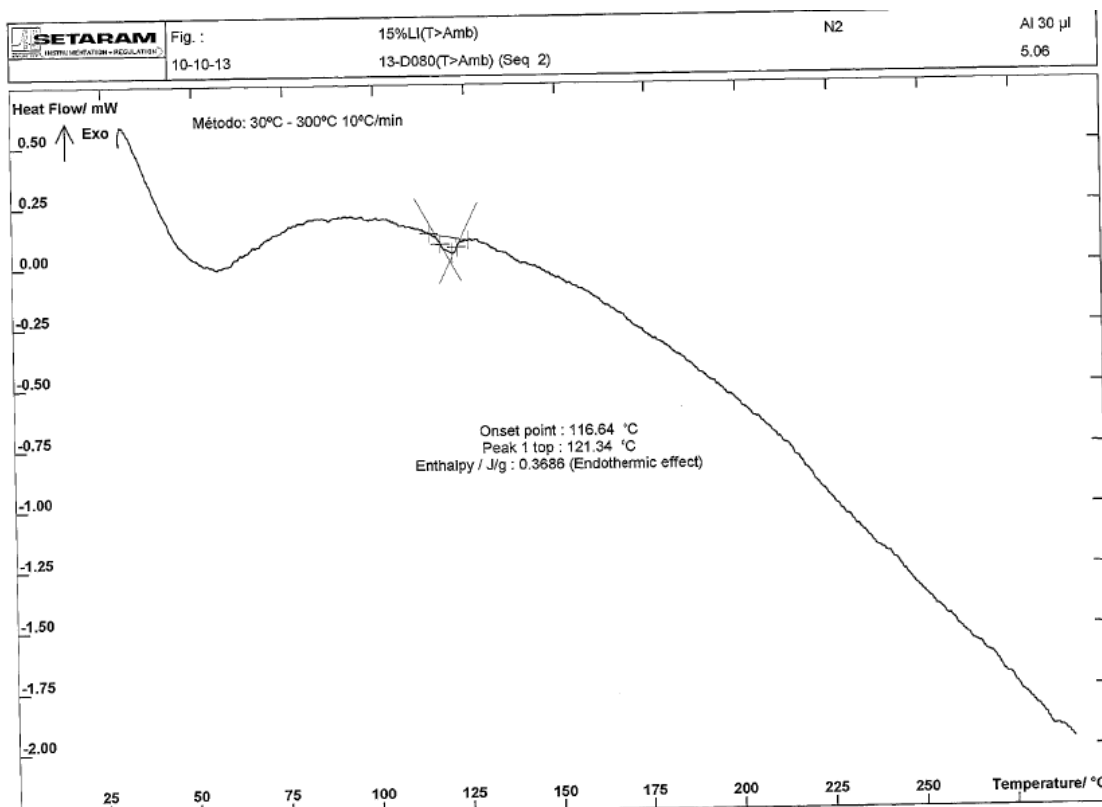


Figura 7.1.h) Termograma da Membrana Matrimid® + 15% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

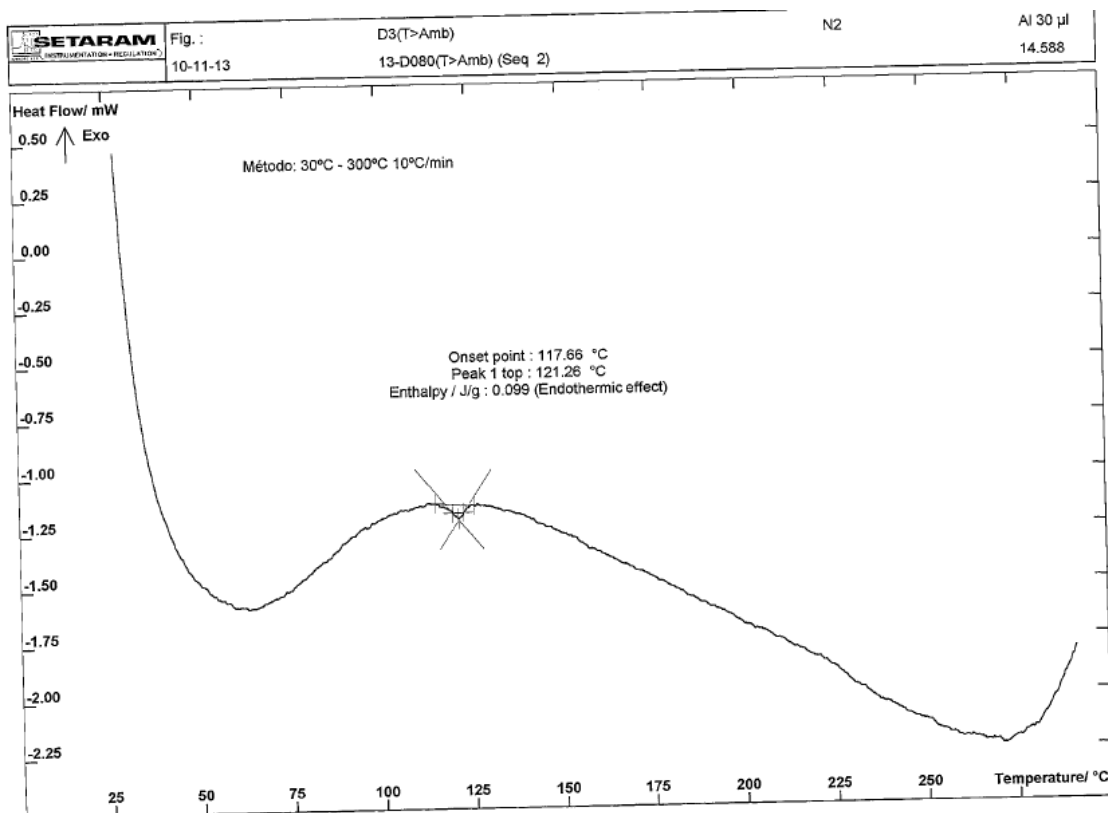


Figura 7.1 i) Termograma da Membrana Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% ZIF-8.

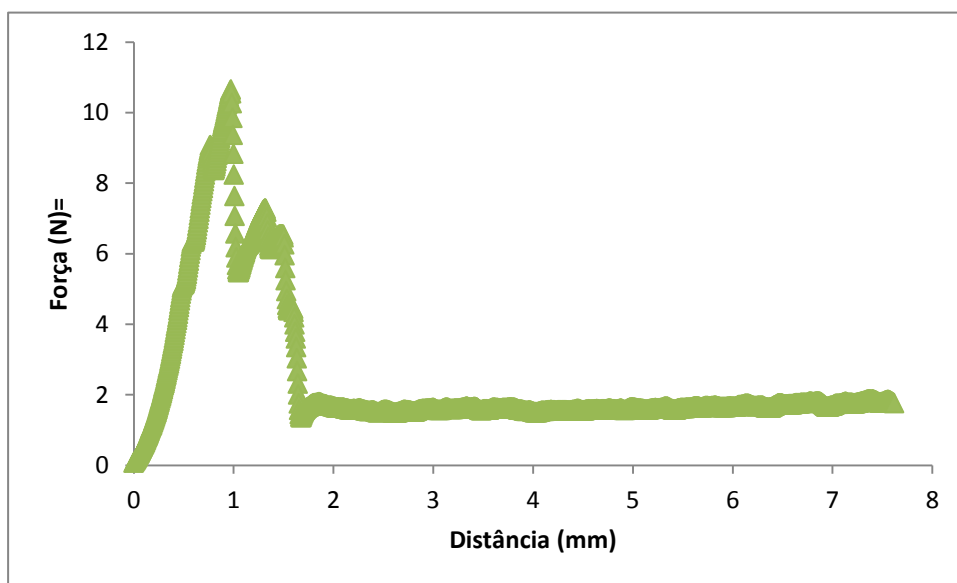


## 7.2. Propriedades Mecânicas

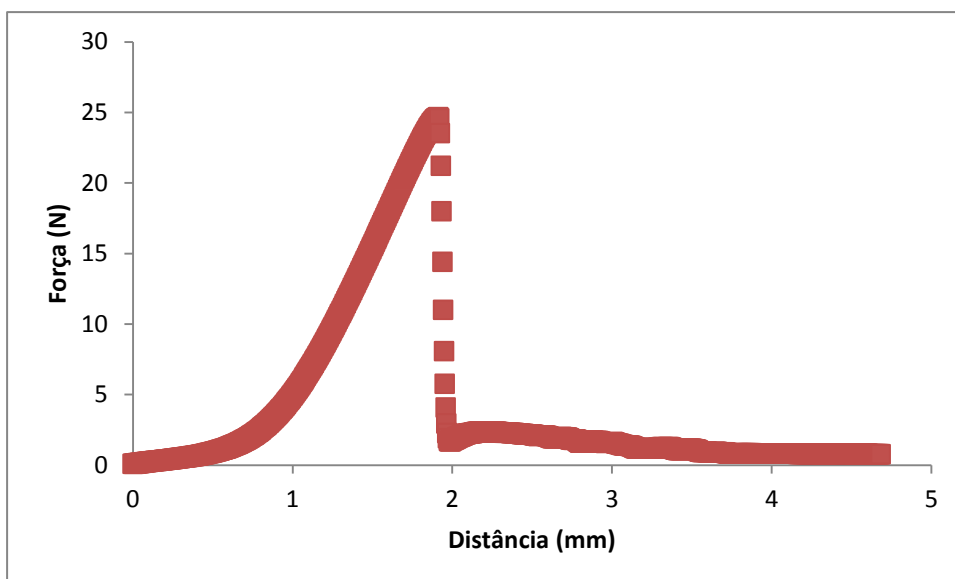
Na secção 2.2.3 está descrito o processo utilizado para determinar os parâmetros de ruptura no pico máximo de força e do alongamento. A leitura dos resultados experimentais, foram efectuados através da análise gráfica (**Figura 7.2**) da Força exercida (F) em função da distância percorrida pela sonda (D).

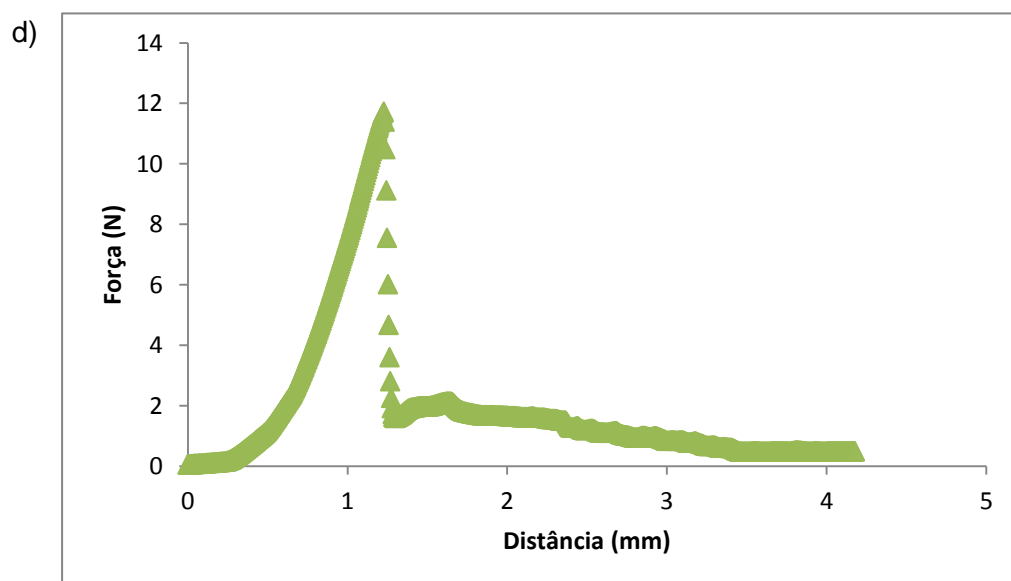
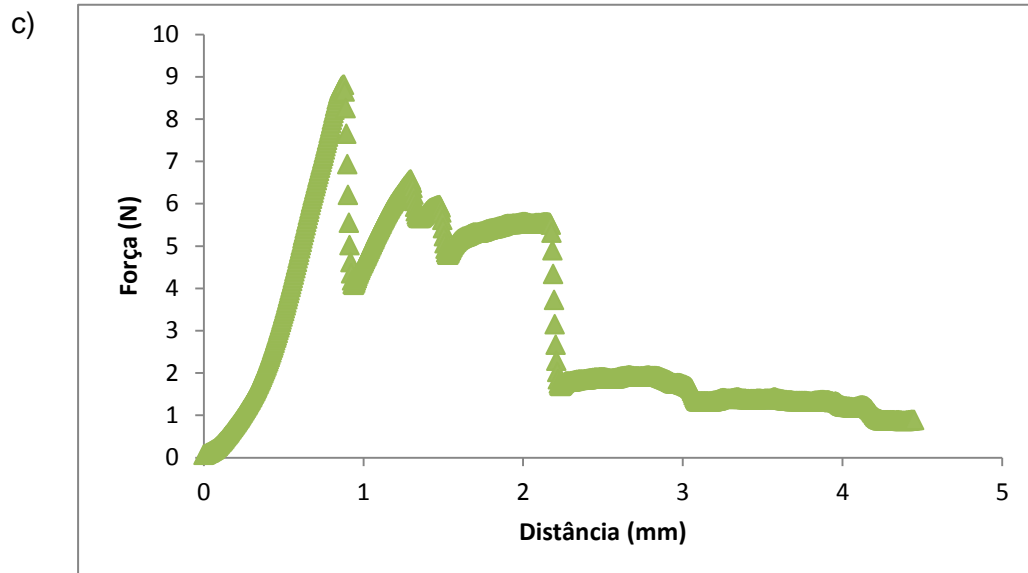
### Grupo A

a)

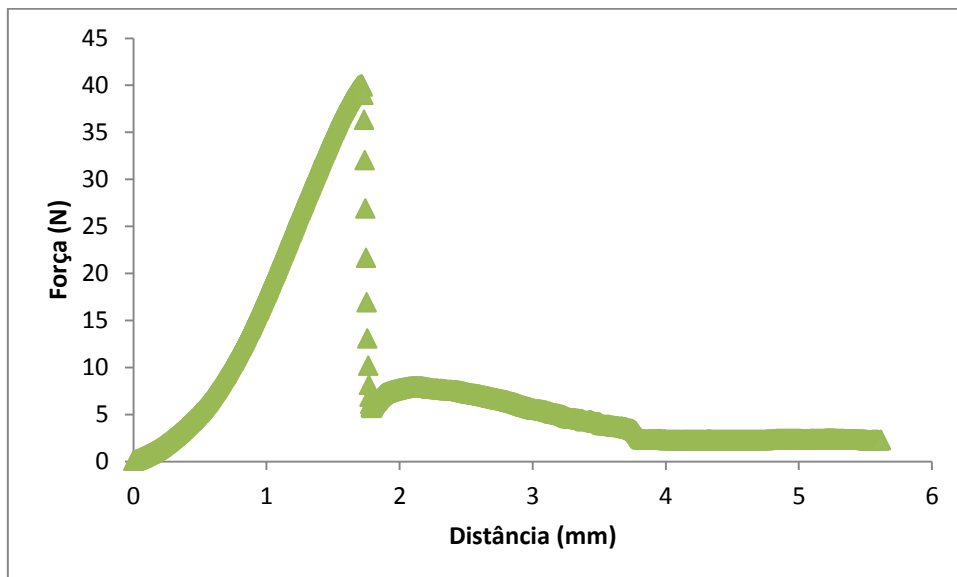


b)





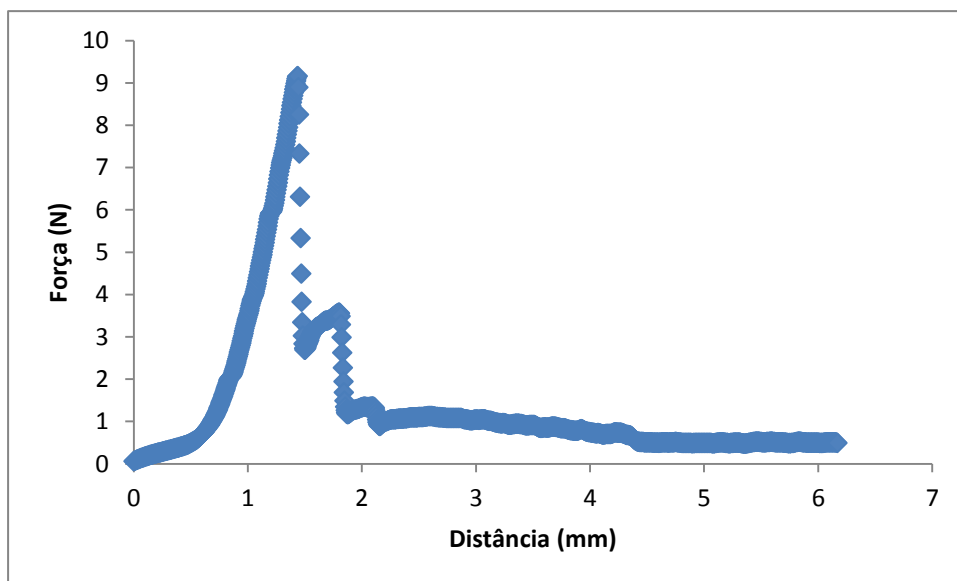
e)



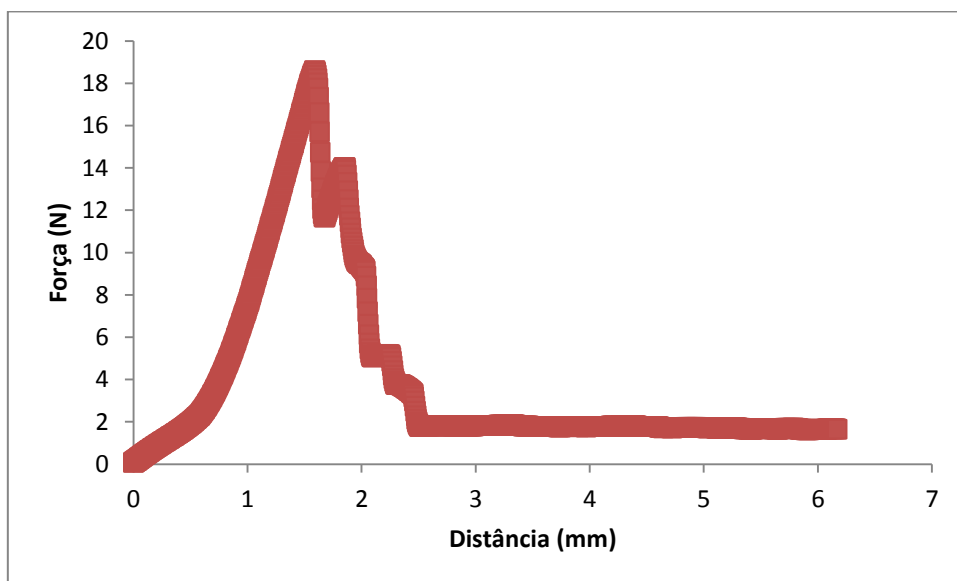
**Figura 7.2.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MIL-53; b) Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% Cu-BTC; c) Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% ZIF-8; d) Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-199; e) Matrimid® + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% MOF-5.

**Grupo B**

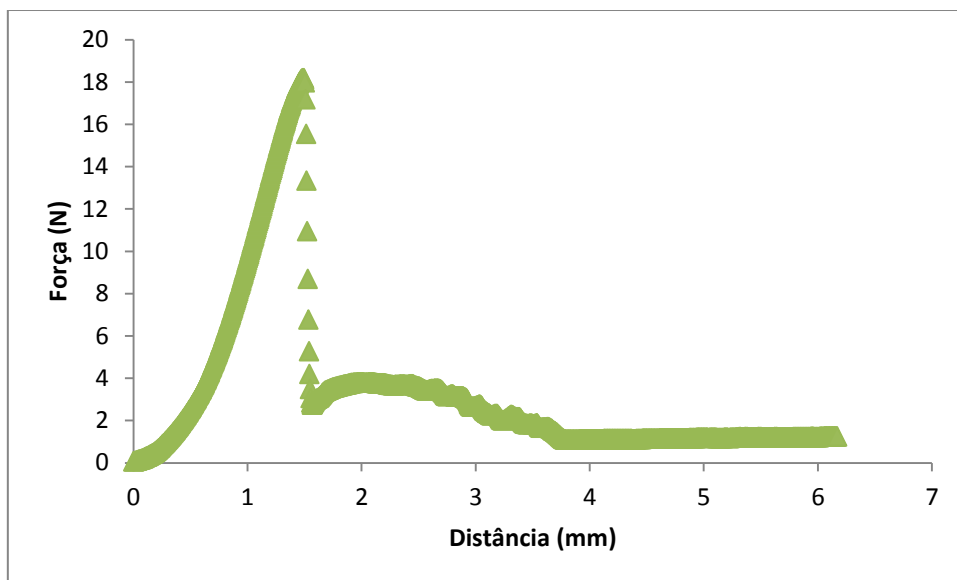
a)



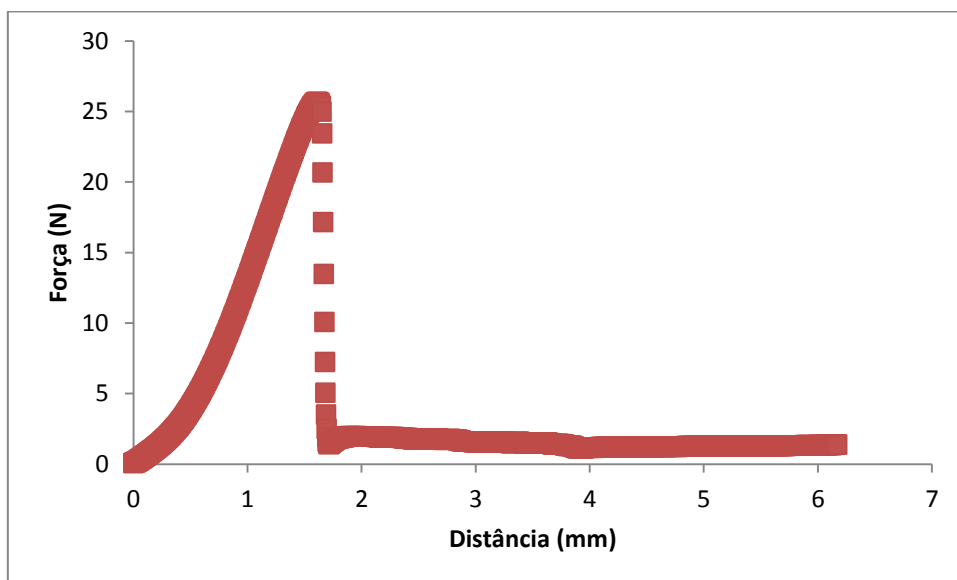
b)



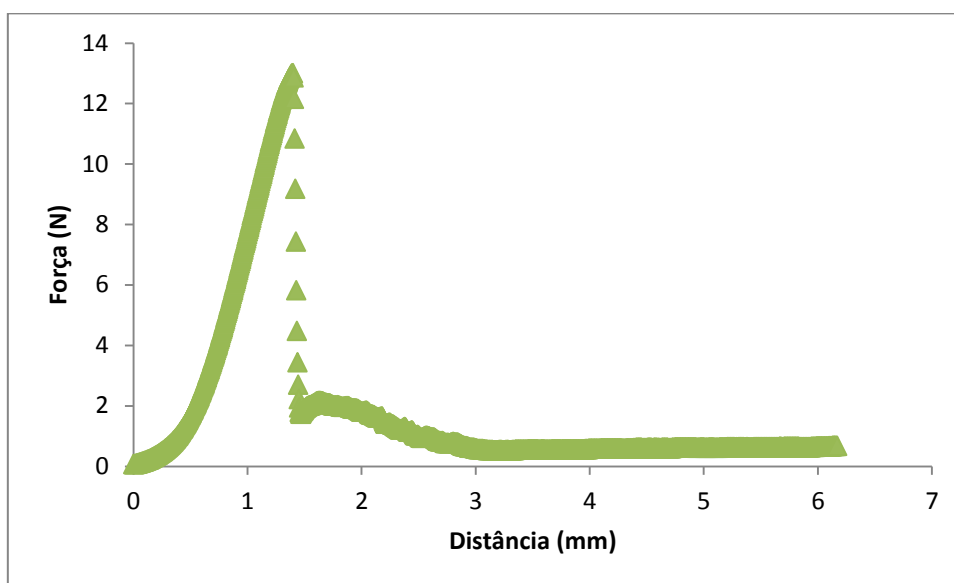
c)



d)



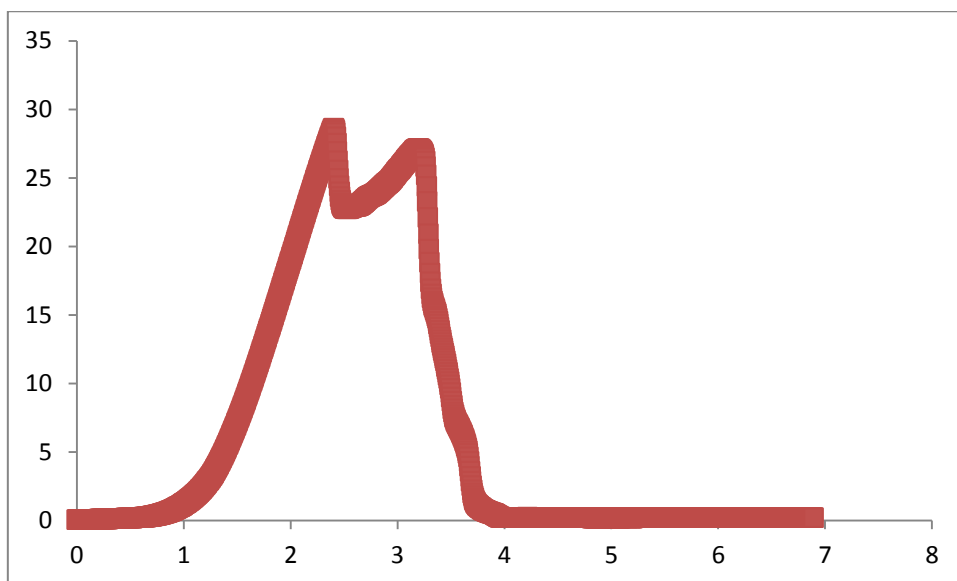
e)



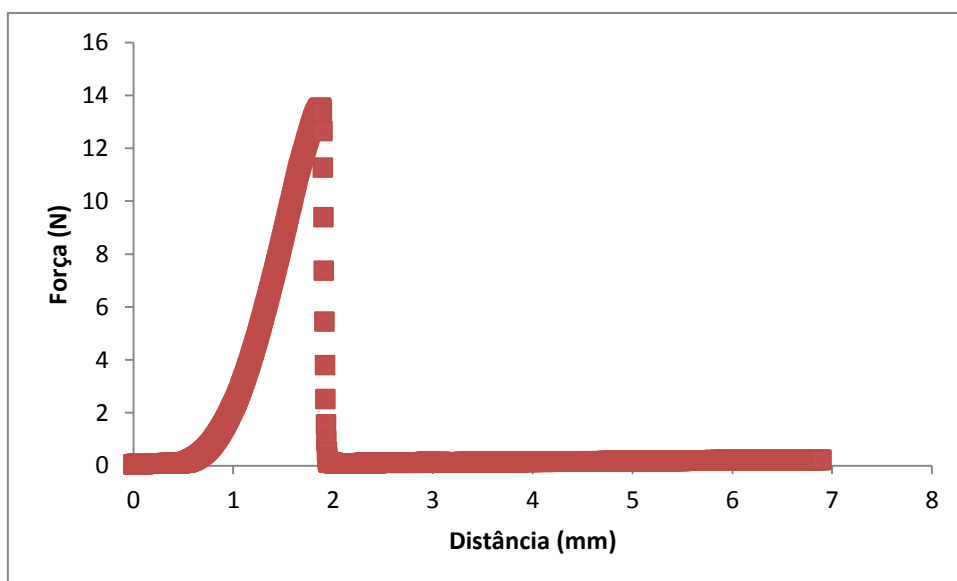
**Figura 7.3.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MIL-53; b) Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% Cu-BTC; c) Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8; d) Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-199; e) Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% MOF-5.

## Grupo C

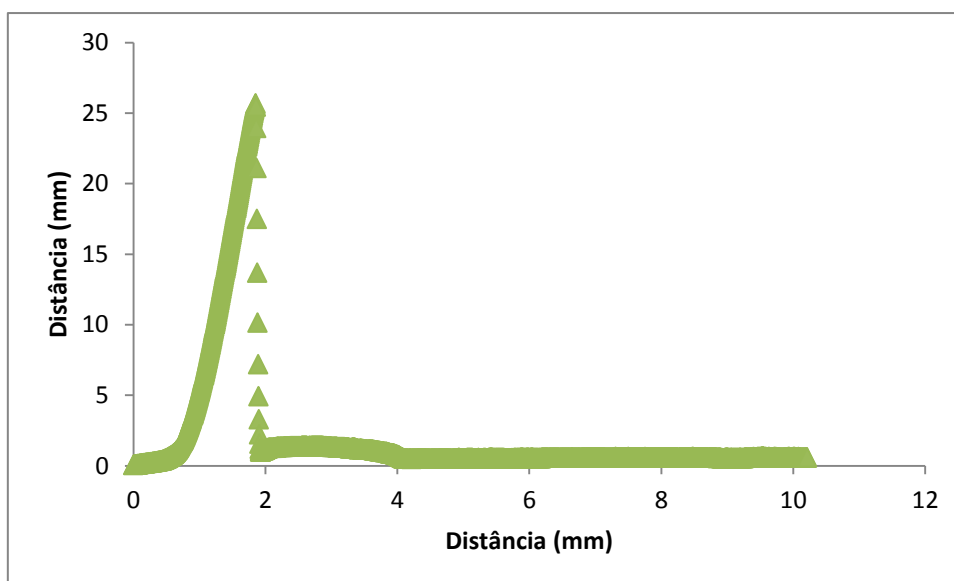
a)



b)



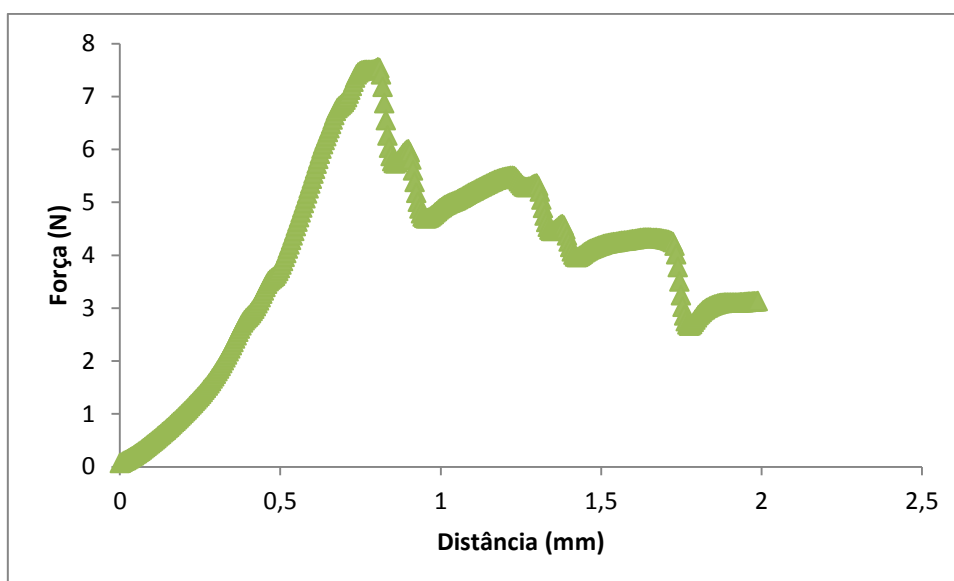
c)



**Figura 7.4.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid® + 5% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]; b) Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>]; c) Matrimid® + 15% [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

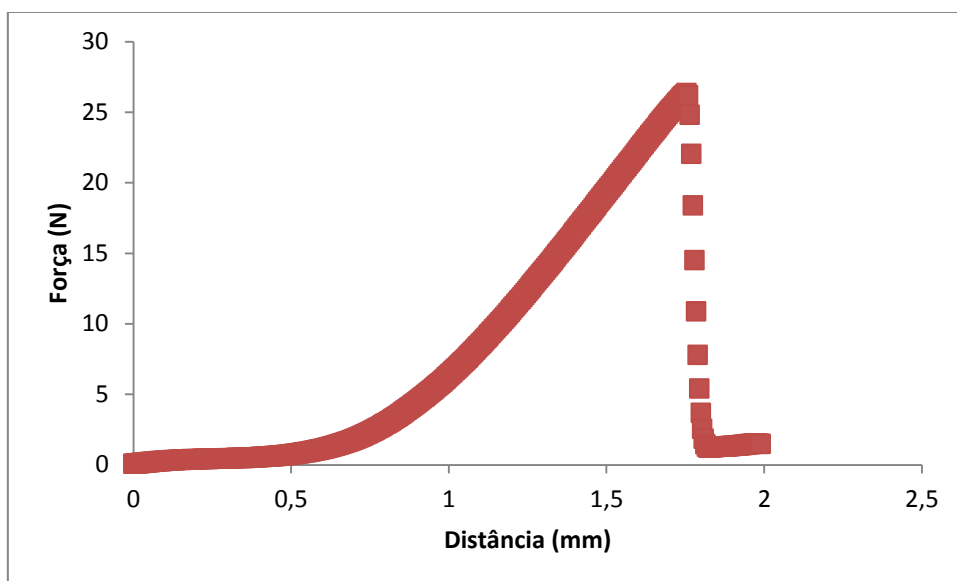
## Grupo D

a)

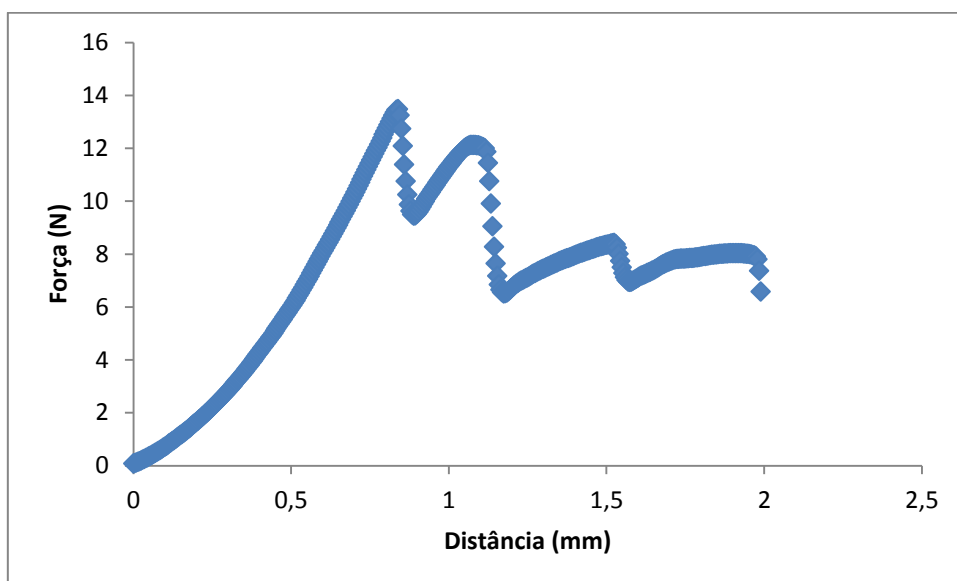




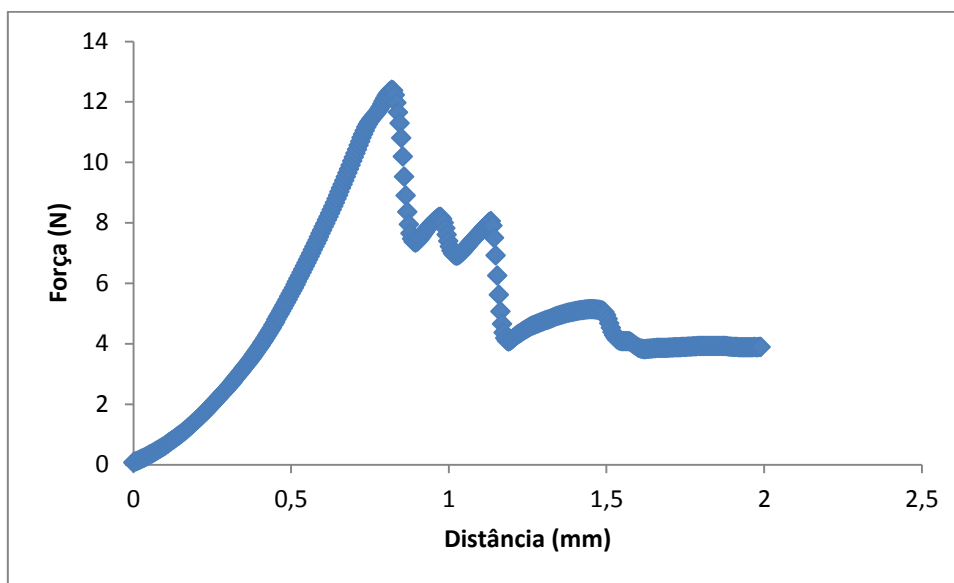
b)



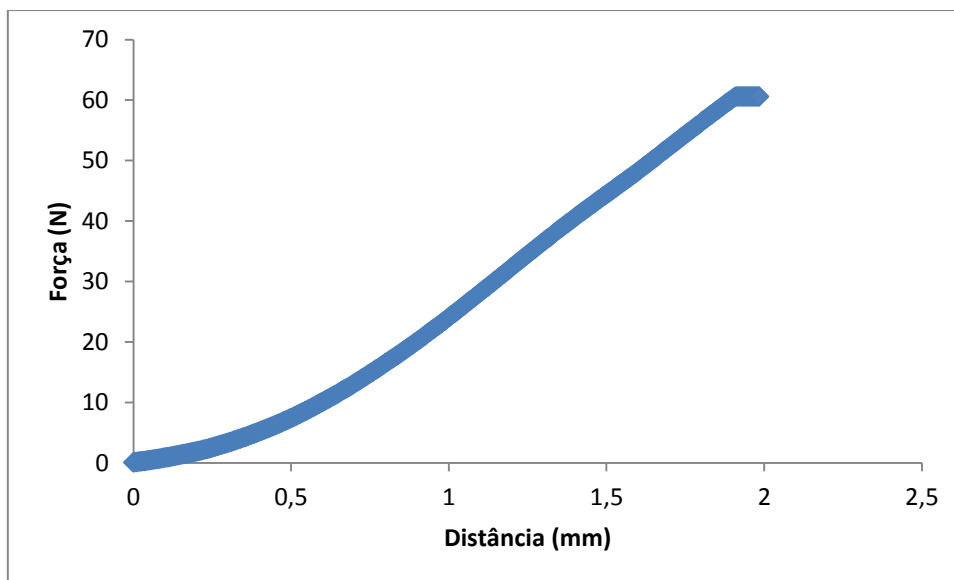
c)



d)



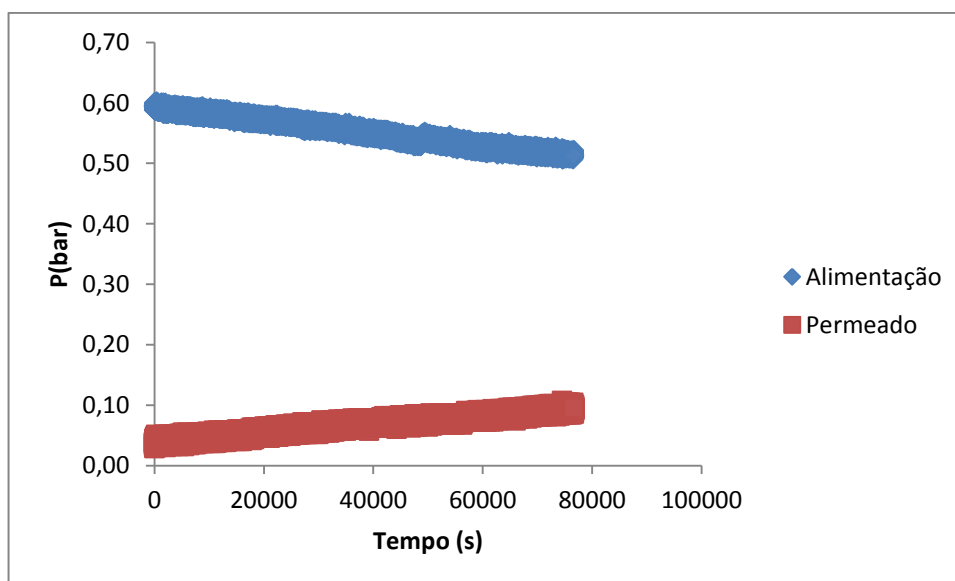
e)



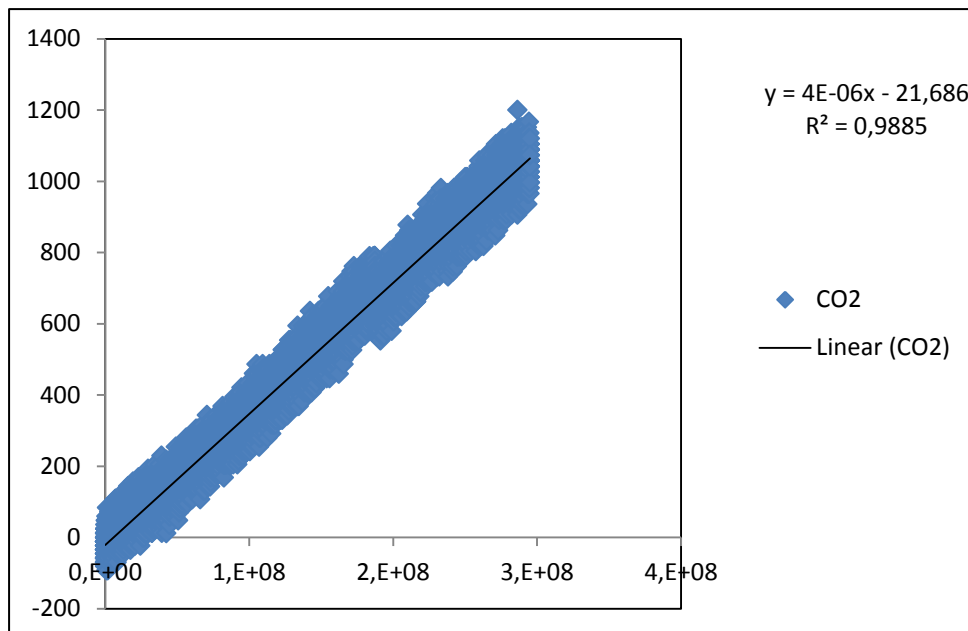
**Figura 7.5.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MIL-53; b) Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% Cu-BTC; c) Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% ZIF-8; d) Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-199; e) Matrimid® + 10% [BMIM] [BF<sub>4</sub>] + 20% MOF-5.

### 7.3. Permeação Gasosa

Foi feito um estudo de permeação aos gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, em membranas de Matrimid®5218 e membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens de MOF e líquido iónico. Na [Figura 7.6.](#), está representada a [Equação 4](#), em que o declive corresponde à permeabilidade do gás através da membrana. O gráfico da [Figura 7.6.](#) corresponde à permeabilidade do CO<sub>2</sub> através da membrana de Matrimid® + 80% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8.



**Figura 7.6.** Diferença de pressões entre os compartimentos de alimentação e permeado ao longo do tempo da membrana de Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 20% ZIF-8 ao CO<sub>2</sub>.



**Figura 7.7.** Permeabilidade da membrana de Matrimid + 50% [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] + 10% ZIF-8 ao CO<sub>2</sub>.

A recta do Robeson foi determinada com base em artigos científicos <sup>[28]</sup> e foi determinada tendo em conta a **Equação 7** (equação da recta), onde o k e o n são parâmetros determinados experimentalmente, tendo em conta a mistura em causa (neste caso CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Os valores de k e n da **Tabela 7.1.** foram baseados em resultados científicos. <sup>[26]</sup>

$$P_i = k * \alpha^n$$

**Equação 1**

**Tabela 7.1.** Valores teóricos para determinar a recta de Robeson. <sup>[15]</sup>

<b>P<sub>i</sub> (barrers)</b>	<b><math>\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PN}_2}</math></b>	<b><math>\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PN}_2}^n</math></b>	<b>k (barrers)</b>	<b>n</b>
30967000,00	1	1	30967000	-2,888
40077,36	10	$1.29 \times 10^{-3}$		
51,87	100	$1.67 \times 10^{-6}$		
0,07	1000	$2.17 \times 10^{-9}$		
8,69E-05	10000	$2.81 \times 10^{-12}$		